DEC 17 1930

1930 · NEUE FOLGE · BAND 128 · HEFT 6 bis 8

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben- und Textilchemie der Techn. Hochschule Dresden.

W. König und W. Scharrnbeck: Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Borverbindungen und der aus diesen gewinnbaren Arylquecksilbersalze 153

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität.

L. N. Lewin und J. Tschulkoff: Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd. IV. Mitteilung 171

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.

Hanns John: Chinolinderivate, XIII. Abbau der 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure 180

Hanns John: Chinolinderivate, XIV. Derivate der Chininsäure und Xanthochinsäure 190

Hanns John: Chinolinderivate, XV. 6-Oxy-4-amino-chinolin . . . 201

Hanns John: Chinolinderivate, XVI. 6-substituierte 4-Halogen-chinoline 211

Hanns John: Chinolinderivate, XVII. 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin, 6-Methoxy-4-mercapto-chinolin, 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure 218

Hanns John: Chinolinderivate, XVIII. Zur Kenntnis des Chitenins 223

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.

Ernst Bergmann und Hans Anton Wolff: Zur Kenntnis „überzähliger" Isomerer. IV. Mitteilung. Über die angeblichen Isomerien bei cyclischen Oxalsäureestern 229

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben- und Textilchemie der Techn. Hochschule Dresden

Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Borverbindungen und der aus diesen gewinnbaren Arylquecksilbersalze

Von **W. König** und **W. Scharrnbeck**[1])

(Eingegangen am 19. August 1930)

Ausgehend von einer vor vielen Jahren durch Herrn. Dipl.-Ing. P. Nitsche im bakteriologischen Laboratorium der Techn. Hochschule Dresden gemachten Beobachtung, daß gewisse Arylborsäuren in vitro stark trypanocide Eigenschaften besitzen, haben wir das hauptsächlich von Michaelis und seiner Schule bearbeitete Gebiet der organischen Borverbindungen in der aromatischen Reihe etwas weiter ausgebaut, um jene Beobachtung systematisch verfolgen und eventuell bei dem einen oder anderen Präparat eine chemotherapeutische Verwendbarkeit nachweisen zu können. In letzterer Hinsicht stellte sich allerdings sehr bald heraus, daß — vermutlich wegen der allzuleicht erfolgenden hydrolytischen Abspaltung des Borsäurerestes vom aromatischen Kern — keine Erfolge zu erzielen waren. Immerhin sind dann die Versuche weiter geführt worden, weil sie eine Bereicherung unserer Kenntnisse nach der rein chemischen Seite hin versprachen.

---

[1]) Vgl. die Dr.-Ing.-Dissertation von Wilh. Scharrnbeck, Über aromatische Borverbindungen, Dresden 1915. Der größere Teil dieser Dissertation wurde im Jahre 1914 in dem damaligen Laborat. f. Farbenchemie und Färbereitechnik der Kgl. sächs. Techn. Hochsch. Dresden ausgearbeitet und nach der Einberufung des einen von uns (K.) zum Heeresdienste im Org.-chem. Labor. der gleichen Hochschule unter der Ägide des unvergeßlichen Ernst v. Meyer zu Ende geführt. Besondere Verhältnisse haben die Publikation der Ergebnisse dieser Arbeit in einer Zeitschrift solange verzögert.

Studiert wurde in erster Linie die Bildung aromatischer Borsäuren (I) bzw. der ihnen entsprechenden Annydride, der Arylboroxyde (II), nach der im Jahre 1909 von Khotinsky und Melamed[1]) angegebenen Methode der Umsetzung von Arylmagnesium-Verbindungen mit Borsäureestern (speziell Tri-isobutyl-borat), wodurch zahlreiche Vertreter jener von Michaelis auf viel umständlichere Weise (nämlich mit Hilfe von Bortrihalogeniden und Quecksilber-diarylen) gewonnenen Körperklasse mit einem Schlage viel leichter zugänglich geworden waren.[2]) Der Reaktionsmechanismus dieser Synthese ist folgender:

$$ArMgX + Alk.O.B:(OAlk)_2 \longrightarrow Ar.B:(OAlk)_2$$

$$+ MgX.(OAlk) \xrightarrow{H_2O} ArB:(OH_2) + 2\,AlkOH.$$

Für das obenerwähnte chemotherapeutische Problem galt es zunächst, festzustellen, wie weit Substituenten im aromatischen Rest der Monoarylborsäuren den Effekt beeinflussen könnten. Darum wurden die folgenden, bis zum Abschluß unserer Arbeit entweder überhaupt noch nicht bekannt gewesenen — diese sind mit einem Stern bezeichnet — oder nur auf anderem Wege gewonnenen Arylborsäuren synthetisiert:

a) o-Chlorphenyl*-, b) p-Bromphenyl*-, c) o-, m*- und p-Anisyl-, d) o-, m-, p-Tolyl-, e) α-, β-Naphthyl-, f) o-*, m*-, p-Benzoe-borsäure.

Die zuletzt angeführten drei Säuren (III) wurden nach der Methode von Michaelis und Richter[3]) durch Oxydation der entsprechenden Tolylverbindungen mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung gewonnen.

I $Ar.B(OH)(OH)$ II $Ar-B=O$ III $C_6H_4(COOH)B(OH)(OH)$

---

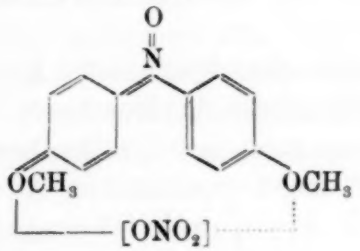
[1]) Ber. **42**, 3090 (1909.)

[2]) Lange nachdem unsere Arbeit abgeschlossen war, hat E. Krause (vgl. D.R.P. Nr. 371467) ein noch eleganteres, auf der Verwendung von BF_3 beruhendes, im übrigen ganz analoges Verfahren angegeben, das zudem den Vorzug besitzt, unter bestimmten Bedingungen auch die besonders interessanten (radikalartigen) Triaryl-borine zu liefern [vgl. Ber. **55**, 1261 (1922); **57**, 216 (1924); **59**, 777 (1926)].

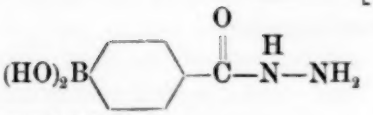
[3]) Ann. Chem. **315**, 33 (1901).

Besonders interessant wären natürlich Arylborsäuren mit Aminogruppen gewesen im Hinblick auf die für die Chemotherapie so wichtig gewordene Arsanilsäure sowie in Anbetracht der Möglichkeit ihrer Überführuug in die verschiedenen Oxyphenylborsäuren. Alle Bemühungen, zu solchen Substanzen zu kommen, schlugen jedoch fehl: So gelang es z. B. nicht, durch Nitrieren der Phenyl- und p-Anisyl-borsäure wohldefinierte Nitroderivate als Vorstufen der gewünschten Aminoaryl-borsäuren zu gewinnen, denn immer — auch unter sehr milden Bedingungen — wurden die Borsäurereste abgespalten, und es bildete sich Nitrobenzol bzw. 2,4-Dinitro-anisol. (Im letzteren Falle deutete das intermediäre Auftreten intensiver Blaurotfärbung auf die Entstehung der später von K. H. Meyer[1]) gefaßten, stark farbigen N-Oxo-indophenoläthersalze (IV) hin.) — Auch der Versuch, auf dem Wege des Curtiusschen Abbaues von Säurehydraziden, d. h. im konkreten Falle über die Substanz Va hinweg zu Aminoaryl-borsäuren zu gelangen, verlief ergebnislos, da sich p-Benzoeborsäure mit Hydrazin nicht in Va umwandeln ließ, sondern unter Abspaltung von Borsäure und CO_2 Diphenyl gab. Aus ähnlichen Gründen war es unmöglich, an einem Säureamid der Formel Vb den A. W. Hofmannschen Abbau zum Amin durchzuführen. — Schließlich lieferte ein Versuch, o-Dimethylaminophenyl-borsäure nach dem Khotinskyschen Verfahren mit Hilfe der vom o-Joddimethylanilin derivierenden Organmagnesiumverbindung darzustellen, lediglich Dimethylanilin und Borsäure, d. h. die Hydrolysenprodukte der erwarteten Dimethylamino-phenylborsäure, die sonach intermediär entstanden sein dürfte, aber enorm leicht spaltbar sein müßte.

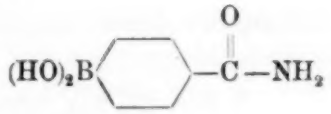
IV



Va

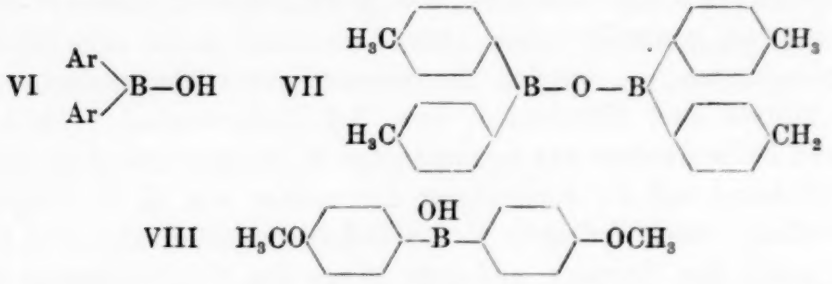


Vb



[1]) Ber. **52**, 1476 (1919).

Diese negativen Resultate wurden bis zu einem gewissen Grade aufgewogen durch positive Ergebnisse bei Versuchen zur Gewinnung von sekundären Arylborsäuren = Diarylborsäuren (VI). Bis jetzt sind nämlich nur zwei Vertreter dieser Gruppe einigermaßen klar beschrieben worden: die Diphenyl-borsäure und das Anhydrid der Di-p-tolyl-borsäure von der vermutlichen Konstitution VII.



Erstere war aus Bortrichlorid und Diphenyl-quecksilber von Michaelis und Behrens[1]) in noch nicht ganz reinem Zustande erhalten worden, da die Substanz mit besonders großer Leichtigkeit ein Mol. Benzol unter Bildung von Phenylborsäure abstößt. Es ist uns nun gelungen, nicht nur diese Diphenylborsäure mit all ihren charakteristischen Eigenschaften, sondern auch die Di-β-naphthyl- und die Di-(p-bromphenyl)-borsäure — diese beiden allerdings wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht in absolut reiner Form — vor allem aber die Di-p-anisylborsäure (VIII) — nach dem Verfahren von Khotinsky und Melamed[2]) darzustellen, obwohl diese Autoren angegeben haben, daß sich bei der Einwirkung von Arylmagnesiumsalzen auf Borsäureester in diesen jeweils nur ein einziges Alkoxyl durch Aryl austauschen lasse.

Eine besonders charakteristische Reaktion sowohl der primären wie der sekundären Arylborsäuren ist die von Michaelis aufgefundene Umsetzung mit Quecksilber-2-salzen in wäßriger Lösung, wobei in meist quantitativer Ausbeute nach den Gleichungen A und B Arylquecksilbersalze (IX) entstehen, die so relativ leicht zugänglich geworden sind.

---

[1]) Ber. 27, 244 (1894).
[2]) A. a. O.

A. $Ar—B(OH)_2 + Hg(Ac)_2 + H_2O = ArHgAc\ (IX) + B(OH_3) + H(Ac)$

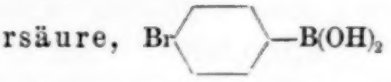
B. $\begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix}\!\!>\!BOH + 2Hg(Ac)_2 + 2H_2O = 2ArHg(Ac) + B(OH)_3 + 2H(Ac)$

Eine Anzahl seinerzeit von uns neu dargestellter Vertreter dieser Organoquecksilberverbindungen sind im nachstehenden experimentellen Teil der Arbeit unter B beschrieben. Einige von ihnen sind ganz vor kurzem durch Nesmejanow[1]) auch auf andere Weise, nämlich durch katalytische Zersetzung der Aryldiazonium-trichloro-mercuroate mit Kupferpulver, erhalten worden. Unsere Befunde bezüglich der Eigenschaften der in Frage kommenden Verbindungen decken sich im wesentlichen mit denen des russischen Forschers.[2])

Versuchsteil

A. Aromatische Borsäuren

I. Monoarylborsäuren

p-Bromphenyl-borsäure, 

48 g p-Dibrombenzol werden in der üblichen Weise in 150 ccm trockenem Äther mit 4,8 g Magnesium unter Zusatz einer Spur Jod umgesetzt. Die erhaltene Lösung der Grignardverbindung gießt man in eine eingekühlte Lösung von 46 g Borsäure-isobutylester in 150 ccm wasserfreiem Äther, wobei man den Kolben kräftig schwenkt. Es bildet sich ein weißer, bald schmutziggrün und harzig werdender Niederschlag, der fest am Boden haftet. Man läßt dann einige Zeit stehen, versetzt mit Eisstückchen, neutralisiert mit kalter, verdünnter Schwefelsäure und äthert mehrmals aus. Die ätherische Lösung trocknet man mit geschmolzenem Natriumsulfat und destilliert dann den Äther ab. Das zurückbleibende Öl, das stark nach Isobutylalkohol und gebromten Benzolen riecht, unterwirft man

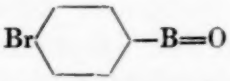
[1]) Ber. **62**, 1010 (1929).

[2]) Eine dritte, bisher nur in wenigen Fällen verwendete, ebenfalls ergiebige Methode beruht auf der Umsetzung von Arylmagnesiumsalzen mit Quecksilberhalogeniden. Vgl. Hilpert u. Grüttner, Ber. **46**, 1686 (1913), sowie Slotta, dies. Journ. [2] **120**, 249 (1929).

der Vakuumdestillation, aber nur so weit, bis bei 20 mm und etwa 50° eine Pause im Übergang eintritt. Hier unterbricht man die Destillation und läßt erkalten. Es scheidet sich aus dem Kolbenrückstand etwas unverändertes Dibrombenzol aus, das man durch Abnutschen vom Öl trennt. Letzteres kocht man kurze Zeit mit Wasser aus, worauf man die milchig getrübte Flüssigkeit durch ein genäßtes Filter gießt. Beim Erkalten des Filtrats krystallisiert die p-Bromphenyl-borsäure in Nädelchen aus, die aber noch durch Blättchen von Dibrombenzol verunreinigt sind. Das Auskochen jenes Öles kann man öfters wiederholen, wobei es sich immer dunkler färbt. Aus den vereinigten Filtraten erhält man durch Eindampfen auf dem Wasserbade weitere Mengen von Bromphenyl-borsäure. Zweimal aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 266°. Sie bildet weiße Nädelchen, die mit der Zeit einen rötlichen Schimmer annehmen und ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in aromatischen Kohlenwasserstoffen und in Ligroin.

0,0998 g Subst. (lufttrocken): 0,1309 g CO_2, 0,0277 g H_2O.

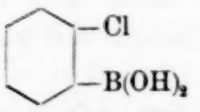
$C_6H_6O_2BrB$	Ber. C 35,82	H 2,99
	Gef. „ 35,75	„ 3,10

p-Bromphenyl-boroxyd, 

Dieses Anhydrid entsteht entweder beim mehrstündigen Erwärmen der vorbeschriebenen Säure auf 105° oder beim tagelangen Stehen im evakuierten Schwefelsäureexsiccator. Es bildet ein weißes, mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 280°.

0,1401 g exsiccatortrockene Subst.: 0,2014 g CO_2, 0,0290 g H_2O.

C_6H_4OBrB	Ber. C 39,34	H 2,19
	Gef. „ 39,20	„ 2,32

o-Chlorphenyl-borsäure, 

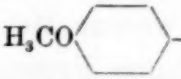
Die aus 4,8 g Magnesium metallic. und 38 g o-Chlor-brombenzol gewonnene ätherische Grignardlösung wurde, ganz ähnlich wie es bei der p-Bromphenyl-borsäure beschrieben worden ist, mit 48 g Triisobutylborat in die o-Chlorphenyl-borsäure

übergeführt, die aus heißem Wasser oder Ligroin in stark lichtbrechenden, farblosen Täfelchen krystallisiert, welche bei 149° schmelzen.

0,1129 g Subst.: 0,1895 g CO_2, 0,0404 g H_2O. — 0,0934 g Subst.: 0,0850 AgCl.

$C_6H_6O_2ClB$	Ber. C 46,02	H 3,84	Cl 22,66
	Gef. „ 45,79	„ 4,01	„ 22,52

p-Methoxyphenyl-borsäure (p-Anisyl-borsäure),



12 g Magnesium werden mit einer Lösung von 94 g frisch destilliertem p-Bromanisol in 300 ccm völlig wasserfreiem Äther übergossen und ein Krystallblättchen Jod zugegeben. Unter Vermeidung jeglichen Feuchtigkeitszutritts wird der Kolben, mit Rückflußkühler versehen, stehen gelassen. Nach einiger Zeit tritt die Reaktion von selbst ein. Wenn sie nachzulassen anfängt, erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, bis nur noch geringe Magnesiumreste vorhanden sind. Dann läßt man abkühlen und das abdekantierte Anisylmagnesiumbromid in eine gut vorgekühlte Lösung von 115 g Triisobutylborat in der dreifachen Menge wasserfreien Äthers unter gutem Umschütteln einlaufen, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Nachdem man über Nacht hat stehen lassen, verseift man den entstandenen Anisylborsäure-isobutylester durch Einwerfen von Eisstückchen. Dabei geht der inzwischen harzig gewordene Niederschlag in einen rein weißen, körnigen über. Man neutralisiert dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachen Kongoblaufärbung, wobei sich der Niederschlag allmählich löst. Die Anisylborsäure und den eventuell unverseiften Ester entzieht man der wäßrigen Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther. Ein ätherische Probe darf, eingedampft und mit Wasser wieder aufgenommen, mit Quecksilberchlorid keine Trübung mehr geben. Die ätherische Schicht destilliert man mit Wasserdampf. Außer Äther und etwas Isobutylalkohol geht auch etwas Anisol über. Läuft das Wasser fast klar über, so filtriert man den erkalteten Kolbenrückstand, in welchem weiße Krystallblättchen herumschwimmen, während sich am Boden ein halbfestes Öl befindet. Letzteres

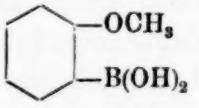
wird mit Wasser ausgekocht und dann durch ein vorher genäßtes Filter von der wäßrigen Lösung abgetrennt. (Es dient zur Gewinnung der später zu beschreibenden Di-p-anisyl-borsäure.) Die vereinigten wäßrigen Filtrate werden zum größten Teil eingeengt und dann abkühlen gelassen. Es fällt ein fast weißer Niederschlag aus, der nochmals aus Wasser umkrystallisiert werden muß. Man erhält rein weiße Blättchen vom Schmp. 207°, während Michaelis und Rabinerson[1]) 203–204° für die p-Anisyl-borsäure angeben. Durch Eindampfen des Filtrats bekommt man eine weitere Menge davon.

Die Analyse geschah durch Bestimmung des mit $HgCl_2$ ausgefällten Anisylquecksilberchlorids (vgl. w. u. S. 169). Im Filtrat wurde die Borsäure nach Marignac[2]) bestimmt.

0,4071 g Subst.: 0,0955 g B_2O_3.

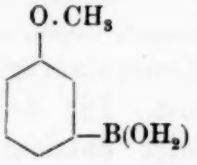
$C_7H_9O_3B$ Ber. B 7,24 Gef. B 7,35

o-Methoxyphenyl-borsäure (o-Anisyl-borsäure),



Sie läßt sich nach gleichem Verfahren wie die p-Anisyl-borsäure aus o-Anisylmagnesiumbromid und Borsäure-triisobutylester darstellen und krystallisiert aus Wasser oder Ligroin in farblosen Nadeln, die bei 105° schmelzen (Michaelis und Geissler geben 165° an, was vielleicht auf einen Druckfehler zurückzuführen ist).

m-Anisyl-borsäure,



Diese bisher überhaupt noch nicht bekannt gewesene Verbindung läßt sich ebenfalls in der vorbeschriebenen Weise darstellen unter Verwendung von m-Bromanisol als Ausgangsmaterial. Es erwies sich hier als zweckmäßig, den Rückstand der — nach der Zersetzung der Grignardschen Additions-

[1]) Ber. 27, 255 (1894).

[2]) Z. f. analyt. Chem. (Fresenius) I, 405.

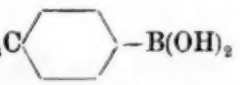
verbindung erhaltenen — ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes nicht mit Dampf zu destillieren, sondern ihn unmittelbar mit Wasser auszukochen, wobei die m-Methoxyphenylborsäure in schönen Blättchen erhalten wurde, die lufttrocken bei 147° schmolzen.

m-Anisyl-boroxyd,

Durch mehrstündiges Erhitzen der vorbeschriebenen Säure auf 105° und nachfolgendes 14 tägiges Stehen im Exsiccator spaltete sie genau 1 Mol. H_2O ab unter Übergang in das Boroxyd obiger Formel, wobei sich der Schmelzpunkt allmählich auf 159° erhöhte.

0,1325 g exsiccatortrockene Subst.: 0,3038 g CO_2, 0,0611 g H_2O.

$C_7H_7O_2B$	Ber. C 62,69	H 5,22
	Gef. „ 62,52	„ 5,16

p-Tolyl-borsäure, 

Dieses aus p-Tolyl-magnesiumbromid gewonnene Säure erwies sich als identisch mit der von Michaelis beschriebenen Substanz; nur fanden wir ihren Schmelzpunkt bei 245°, statt bei 240°. Charakteristisch ist ihr leichter Übergang in das p-Tolyl-boroxyd beim Stehen im Schwefelsäureexsiccator. Die weißen Nadeln der Säure zerfallen zu einem farblosen, bei 259° schmelzenden Pulver, das beim Kochen mit Wasser wieder die bei 245° schmelzende Säure liefert.

Analyse der p-Tolyl-borsäure:

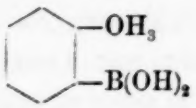
0,1940 g Subst.: 0,4381 g CO_2, 0,1170 g H_2O.

$C_7H_9O_2B$	Ber. C 61,76	H 6,62
	Gef. „ 61,59	„ 6,75

Analyse des Tolyl-boroxyds:

0,1045 g Subst.: 0,2721 g CO_2, 0,0574 g H_2O.

C_7H_7OB	Ber. C 71,19	H 5,93
	Gef. „ 71,03	„ 6,15

o-Tolyl-borsäure, 

Der Schmelzpunkt der von uns nach dem Khotinsky-Melamedschen Verfahren gewonnenen Säure wurde bei 168° gefunden, während Michaelis und Behrens[1]) 161° angeben.

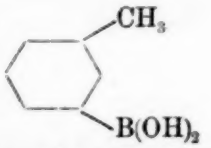
0,0929 g Subst.: 0,2105 g CO_2, 0,0555 g H_2O.

$C_7H_9O_2B$	Ber. C 61,76	H 6,62
	Gef. „ 61,73	„ 6,68

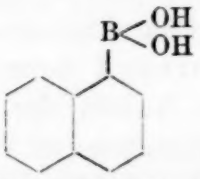
Durch scharfes Trocknen geht die Säure in o-Tolylboroxyd über, wobei aber in diesem Falle keine Schmelzpunktserhöhung eintrat. Die Nädelchen zerfallen sehr leicht zu Pulver. Sie sind in allen Lösungsmitteln weniger löslich als die Säure.

0,0881 g Subst.: 0,2295 g CO_2, 0,0481 g H_2O.

C_7H_7OB	Ber. C 71,19	H 5,93
	Gef. „ 71,01	„ 6,11

m-Tolyl-borsäure, 

Diese bereits von Khotinsky und Melamed nach ihrem Verfahren dargestellte Substanz schmilzt nach unseren Beobachtungen bei 157°, also etwa 20° höher als die genannten Forscher angeben.

α-Naphthylborsäure, 

Der Versuch ergab, daß Naphthylmagnesiumbromid mit Borsäure-triisobutylester ebenso wie die Phenylverbindungen reagiert.

Die Darstellung der α-Naphthylborsäure wurde in der gewöhnlichen Weise durchgeführt. Nachdem man durch Fraktionieren den Äther von dem ätherischen Auszug entfernt hat, destilliert man zweckmäßig mit gewöhnlichem Dampf, um das als starke Verunreinigung auftretende Naphthalin zu entfernen.

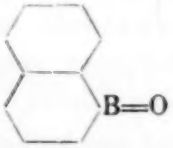
[1]) Ber. 27, 248 (1894).

Man dehne jedoch die Destillation nicht zu lange aus, um die Zersetzung der Naphthylborsäure zu verhüten, denn die Naphthylverbindungen der Borsäure sind viel zersetzlicher als die Phenylverbindungen. Beim Abkühlen scheiden sich große Mengen von weißen Blättchen aus, die aber immer noch Naphthalin enthalten, was man nach dem Absaugen und Trocknen deutlich durch den Geruch wahrnehmen kann. Durch vorsichtiges Auswaschen der Rohsäure mit Ligroin und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin und Wasser entstanden Blättchen, deren Schmelzpunkt nicht höher als 202° zu treiben war. Michaelis und Behrens erhielten ein Produkt, das aus feinen Nadeln bestand, die bei 242° erweichten und bei 259° schmolzen, und zwar nachdem sie ebenfalls aus Wasser umkrystallisierten. Es besteht die Möglichkeit, daß wir es, wie bei der β-Naphthylborsäure, mit zwei Modifikationen zu tun haben. Diese gibt nämlich einerseits Blättchen vom Schmelzpunkt 248°, andererseits feine Nädelchen vom Schmp. 266°. Es gelang aber nicht, für die α-Naphthylborsäure den von Michaelis und Behrens gegebenen Schmelzpunkt zu erreichen.

0,0594 g lufttrockene Subst.: 0,1517 g CO_2, 0,0294 g H_2O.

$C_{10}H_9O_2B$	Ber. C 69,75	H 5,27
	Gef. „ 69,65	„ 5,54

α-Naphthyl-boroxyd,



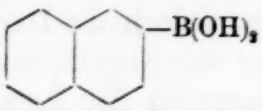
Läßt man die α-Naphthyl-borsäure längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so geht sie unter Abgabe von 1 Mol. H_2O in obiges Anhydrid über, dessen Schmelzpunkt bei 207° gefunden wurde. Die Blättchen der Säure zerfallen hierbei zu verwitterten feinen Nädelchen, die aber sonst dieselben Eigenschaften wie die Säure haben. Der Wasserverlust wurde quantitativ bestimmt.

0,2080 g Subst. verloren 0,0213 g H_2O.

Ber. H_2O 10,46 Gef. H_2O 10,24

0,1270 g Subst.: 0,3622 g CO_2, 0,0530 g H_2O.

$C_{10}H_7OB$	Ber. C 77,92	H 4,55
	Gef. „ 77,76	„ 4,67

β-Naphthyl-borsäure, 

Die Darstellung entspricht genau derjenigen der α-Naphthylborsäure. Wie schon oben gesagt, besteht die β-Naphthylborsäure in zwei Modifikationen, die sich sowohl durch ihre Krystallform wie durch den Schmelzpunkt unterscheiden: a) farblose Blätter, die bei 248° und b) feine Nadeln, die bei 266° schmelzen. Die erstere Modifikation ist der gewöhnliche Zustand. Aus ihr erhält man die zweite Modifikation, wenn man die Säure in wenig absolutem Alkohol löst und in kaltes Wasser gießt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser nehmen die Nadeln wieder die Form von Blättern an.

Beim Aufbewahren der β-Naphthylborsäure im Schwefelsäureexsiccator geht die Säure in β-Naphthylboroxyd, $C_{10}H_7BO$, über (vgl. Michaelis und Behrens[1]).

II. Borbenzoesäuren. $C_6H_4(COOH).B(OH)_2$

Diese drei isomeren Säuren haben wir durch Oxydation der oben beschriebenen Tolyl-borsäuren mit Permanganat[2]) erhalten.

Die bereits bekannte Phenylborsäure-p-carbonsäure vom Schmp. 225° wurde bei einem Versuch, sie in das Anhydrid zu verwandeln, weitgehend in absublimierende Benzoesäure und Borsäure gespalten.

Die Phenylborsäure-o-carbonsäure, in analoger Weise dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet farblose, bei 152° schmelzende Nädelchen.

0,0878 g Subst: 0,1623 g CO_2, 0,0349 g H_2O.

$C_7H_7O_4B$	Ber. C 50,60	H 4,22
	Gef. „ 50,41	„ 4,45

Die m-Borbenzoesäure kam allmählich aus der mit starker Salzsäure versetzten, vorher vom Mangansuperoxydhydrat befreiten Oxydationslösung in stark glänzenden Nadeln heraus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 240° lag.

---

[1]) A. a. O.

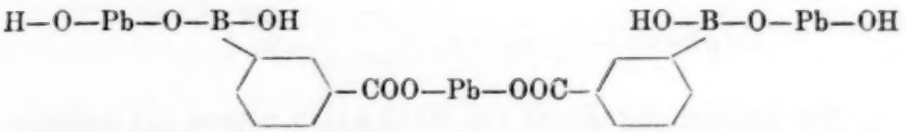
[2]) Vgl. Michaelis u. Richter, Ann. Chem. 315, 33 (1901).

0,1438 g Subst.: 0,2662 g CO_2, 0,0558 g H_2O.

$C_7H_7O_4B$ Ber. C 50,60 H 4,22
Gef. „ 50,49 „ 4,34

Die Säure bildet analog zusammengesetzte Salze wie die p-Borbenzoesäure, nämlich ein basisches Bleisalz, ein normales Ba-Salz und ein von einer Art „Pyro"-benzoeborsäure ableitbares Silbersalz.

Das Bleisalz

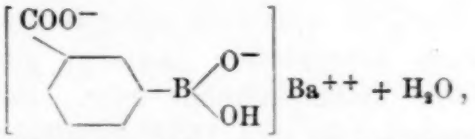


scheidet sich beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Phenylborsäure-3-carbonsäure mit Bleiacetat als sehr schwer löslicher weißer Niederschlag aus.

0,2499 g Subst.: 0,2318 g $PbSO_4$.

$C_{14}H_{12}O_{10}B_2Pb_3$ Ber. Pb 63,18 Gef. Pb 63,36

Das farblose, in heißem Wasser merklich lösliche Bariumsalz:



wird aus der kohlensäurefreien, ammoniakalischen Lösung mit Bariumchlorid gefällt.

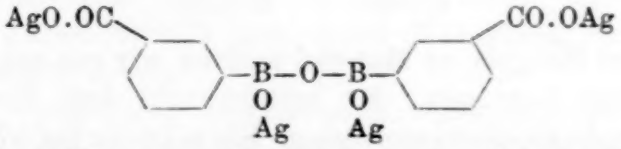
0,1973 g Subst. gaben beim Erwärmen auf 220° 0,0110 g H_2O ab.

$C_7H_5O_4BBa + H_2O$ Ber. H_2O 5,64 Gef. H_2O 5,58

0,1314 g exsiccatortrockene Subst.: 0,0958 g $BaSO_4$.

$C_7H_7O_5BBa$ Ber. Ba 42,81 Gef. Ba 43,01

Das Silbersalz:



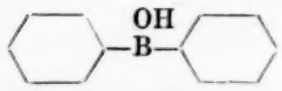
fällt durch $AgNO_3$ als weißer, sich rasch gelbfärbender Niederschlag, der bei längerem Stehen über der Mutterlauge infolge Bildung von Silberoxyd schwarz wird.

0,2090 g Subst.: 0,1611 g AgCl.

$C_{14}H_8O_7Ag_4B_2$ Ber. Ag 58,20 Gef. Ag 57,98

III. Diaryl-borsäuren

Diese Säuren bilden sich durchweg nur als Nebenprodukte der Monoaryl-borsäuren, wenn man letztere nach dem vorstehend an zahlreichen Beispielen beschriebenen Verfahren darstellt. Auch wenn man hierbei 2 Mol. der Grignardschen Magnesiumverbindungen anwendet, entstehen die Monoaryl-borsäuren in überwiegender Menge.

Diphenyl-borsäure, 

Zur Darstellung dieser von Michaelis bereits auf anderem Wege in nicht ganz reiner Form erhaltenen Substanz wurden 2 Mol. Phenylmagnesiumchlorid mit 1 Mol. Borsäure-triisobutylester umgesetzt. Um ersteres immer im Überschuß zu haben, wurde in diesem Falle — umgekehrt wie sonst — das Isobutylborat in die ätherische Lösung des Phenylmagnesiumbromids einlaufen gelassen. Nach dem Versetzen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen mit Äther, Trocknen und Abdestillieren desselben wurde die gelbgefärbte Flüssigkeit der Vakuumdestillation unterworfen. Anfangs ging der bei der Reaktion gebildete Isobutylalkohol über. Bei 20 mm Luftdruck und zwischen 150 und 155° destillierte ein farbloses Öl, das in der Vorlage zu weißen Blättchen erstarrte. Diese Kryställchen wurden, da sie sehr einheitlich aussahen, ohne jede weitere Reinigung analysiert.

0,1297 g Subst.: 0,3786 g CO_2, 0,0736 g H_2O.

$C_{12}H_{11}OB$	Ber. C 79,12	H 6,09
	Gef. „ 79,60	„ 6,35

(für Monophenyl-borsäure, $C_6H_7O_2B$, vergleichsweise berechnet:
C 59,01 H 5,75).

Infolge Mangels an Material mußten wir uns mit der einen Verbrennung begnügen. Es besteht wohl kein Zweifel, daß hier die Diphenyl-borsäure vorlag. Sie schmolz bei 57,5°. Beim Liegen an der Luft wurden die Blättchen mit der Zeit schmierig und fühlten sich fettig an. Außerdem machte sich ein eigentümlicher, durchdringender Geruch bemerkbar, der etwas an den Geruch des Phenols erinnert. Die Diphenyl-borsäure ist in Alkohol, Benzol und Petroläther leicht löslich. In kochen-

dem Wasser schmilzt sie zu hellgelben Öltröpfchen, die an der Oberfläche schwimmen. In der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners am Platinöhr verbrannt, läßt sie die Flamme hell aufleuchten, und nur an den Rändern zeigt sich Grünfärbung.

Di-p-anisyl-borsäure (VIII)

Bei der Darstellung der p-Anisylborsäure waren bei der Wasserdampfdestillation im Kolben ein erstarrtes Öl und kleine Krystallblättchen zurückgeblieben, die abfiltriert worden waren. Das Öl wurde nunmehr in möglichst wenig heißem Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich allerdings wieder Öltröpfchen aus. Dagegen wurde durch Fällen des vom Öl getrennten Filtrates mit Wasser ein weißer Niederschlag erhalten, der, aus Ligroin umkrystallisiert, schöne weiße, fettglänzende Krystallblättchen von Dianisyl-borsäure gab, die bei 107° schmolzen. Denselben Schmelzpunkt zeigten die mit dem Öl auf dem Filter zurückgebliebenen Kryställchen, nachdem sie aus Ligroin umkrystallisiert worden waren. Dianisylborsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, in Wasser ist sie schwerer löslich als Monoanisylborsäure.

0,1239 g Subst.: 0,3057 g CO_2, 0,0702 g H_2O.

$C_{14}H_{15}O_3B$	Ber. C 69,42	H 6,20
	Gef. „ 67,29	„ 6,34

Läßt man die Dianisylborsäure längere Zeit stehen, so macht sich ein starker Geruch nach Anisol geltend, und die Blättchen werden ölig-schmierig. Auf Ton gestrichen und mit wenig Äther rasch abgespült, zeigten die Krystalle eine Erhöhung des Schmelzpunktes auf 165°. Es liegt die Vermutung nahe, daß ein Teil der Säure in ein Gemisch von Anisylboroxyd und Anisol zerfällt bzw. unter Mitwirkung von Wasser Anisyl-borsäure bildet.

Beim vorsichtigen Erwärmen in einem kleinen Reagenzglas setzen sich tatsächlich feine Öltröpfchen an den kühlen Glaswänden ab. Diese leichte Zersetzlichkeit wurde benutzt, um von der Dianisylborsäure eine Borbestimmung zu machen, wie sie Michaelis[1]) beim Borsäurephenylester ausführte. Es

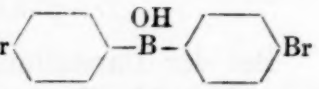
[1]) Ann. Chem. 315, 41 (1901).

ist dies möglich, da auch schon die Anisyl-borsäure bei längerem Erwärmen auf 105° Anisol abspaltet.

0,4096 g Dianisylborsäure gaben 0,0598 g B_2O_3.

Dies entspricht 4,59 % B.

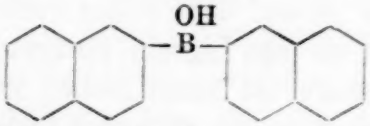
$C_{14}H_{15}O_3B$ Ber. 4,55 % B

Di-[p-bromphenyl-]borsäure, 

Eine geringe Menge dieser Substanz wurde durch Auflösen des bei der Herstellung der Mono-p-bromphenyl-borsäure erhaltenen braunen Öles in wenig wäßrigem Methylalkohol und Eindunstenlassen dieser Lösung im Exsiccator gewonnen. Es bildeten sich Drusen winziger farbloser Krystalle, die bei 113° schmolzen.

0,0382 g Subst.: 0,0418 g AgBr.

$C_{12}H_9OBr_2B$ Ber. Br 47,06 Gef. Br 46,57

Di-β-naphthyl-borsäure, 

Eine Substanz, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit obiger Säure identisch ist, wurde erhalten, als der Rückstand der ätherischen Lösung, welche in analoger Weise wie bei der Mono-β-naphthyl-borsäure durch Neutralisieren des Reaktionsgemisches von Grignardlösung und Borsäureester entstanden war, der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Bei 14 mm und 135—138° ging eine sofort erstarrende Fraktion über, die sich durch Waschen mit Ligroin von etwas beigemengtem Naphthalin befreien ließ und dann undeutlich ausgebildete, bei 172° schmelzende Blättchen darstellt.

Die Analyse stimmte ziemlich gut auf die Di-aryl-borsäure.

0,0813 g Subst.: 0,2506 g CO_2, 0,0423 g H_2O.

$C_{20}H_{15}OB$	Ber. C 85,11	H 5,32
	Gef. „ 84,07	„ 5,82

B. Arylquecksilbersalze

Diese Substanzen entstehen in glatter Reaktion, wenn die wäßrigen Lösungen der betreffenden Mono- oder Di-arylbor-

säuren mit gewöhnlichen Quecksilbersalzen versetzt werden. Als solche kamen in vorliegender Arbeit nur Quecksilber-2-chlorid und -acetat zur Verwendung. Als Beleg für die quantitative Umsetzung sei folgendes Analysenergebnis angeführt, durch das dargetan wird, daß Arylborsäuren zweckmäßig auf diesem Wege analytisch bestimmt werden können.

0,4071 g p-Anisylborsäure wurden in heißem Wasser gelöst und mit einer genügenden Menge heißer Quecksilberchloridlösung versetzt. Nachdem längere Zeit stehengelassen worden war, wurde der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Das bis zum konstanten Gewicht getrocknete Filter wurde gewogen. Zunahme: 0,9189 g. Der Berechnung nach mußten sich 0,9181 g Anisylquecksilberchlorid gebildet haben. Der Unterschied ist also nahezu verschwindend.

Die so erhaltenen Arylquecksilberverbindungen: durchweg weiße, krystallinische, in Wasser sehr schwer lösliche Pulver sind fast stets gleich analysenrein, wenn man sie nach der Fällung mit heißem Wasser ausgewaschen hat. Gegebenenfalls lassen sie sich aus viel heißem Alkohol, in manchen Fällen auch aus Chloroform oder Benzol umkrystallisieren.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die von uns auf dem angegebenen Wege dargestellten Organoquecksilberverbindungen nebst den zugehörigen Schmelzpunkten und den Analysenergebnissen.

Formel	Schmp. in ° C	Bemerkungen	Analysenergebnisse
p-Br.C_6H_4—HgCl	235°	—	0,1181 g Subst.: 0,0702 g HgS. $C_6H_4ClBrHg$ Ber. Hg 51,16 Gef. „ 51,23
p-Br.C_6H_4—HgO.$COCH_3$	188	—	0,0798 g Subst.: 0,0448 g HgS. $C_8H_7O_2BrHg$ Ber. Hg 48,23 Gef. „ 48,40
o-Cl.C_6H_4.HgCl	133	—	$C_6H_4Cl_2Hg$ Ber. Hg 57,72 Gef. „ 57,29
p-CH_3O.C_6H_4.HgO	—	—	Vgl. die obige Analyse der p-Anisylborsäure
p-CH_3O.C_6H_4.HgO.$COCH_3$ . . .	176,5	—	—
o-CH_3O.C_6H_4.HgO.$COCH_3$ . . .	124	—	—
o-CH_3O—C_6H_4.HgCl	178	Blättchen aus Chloroform	—

Formel	Schmp. in ° C	Bemerkungen	Analysenergebnisse
m-$CH_3O-C_6H_4.HgCl$	158	—	0,1202 g Subst.: 0,0820 g HgS. C_7H_7OHgCl Ber. Hg 58,47 Gef. „ 58,81
m-$CH_3O-C_6H_4.HgCl-Hg.OCOCH_3$	120	Nädelchen	0,1641 g Subst.: 0,1046 g HgS. $C_9H_{10}O_2Hg$ Ber. Hg 54,72 Gef. „ 54,95
p-$H_3C.C_6H_4.HgCl$	232	—	—
p-$H_3C-C_6H_4.HgO.COCH_3$ . . .	147	kleine Schüppchen	0,0895 g Subst.: 0,1007 g CO_2, 0,0201 g H_2O. — 0,1043 g Subst.: 0,0696 g HgS. $C_9H_{10}O_2Hg$ Ber. C 30,80 H 2,25 Hg 57,22 Gef. „ 30,69 „ 2,51 „ 57,53
o-$H_3C-C_6H_4.HgO.COCH_3$ . . .	101	stark lichtbrechende Blättchen	—
o-$H_3C-C_6H_4-HgCl$	142	Nädelchen aus Alkohol	—
m-$H_3C-C_6H_4-HgCl$	159	—	—
m-$H_3C-C_6H_4-HgO.COCH_3$ . .	84	—	—
α-$C_{10}H_7.HgO.COCH_3$	154	—	—
β-$C_{10}H_7.HgO.COCH_3$	147	—	—
β-$C_{10}H_7.Hg.Cl$	271	Nädelchen aus Benzol	—
p-$HOOC.C_6H_4-HgCl$	272	—	—
o-$HOOC.C_6H_4-HgCl$	131	—	0,1514 g Subst.: 0,0990 g HgS. $C_7H_5O_2ClHg$ Ber. Hg 56,18 Gef. „ 56,36
m-$HOO.C_6H_4-HgCl$	258	—	—
m-$HOOC.C_6H_4-Hg.O.COCH_3$.	über 310°	—	—

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität

Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd

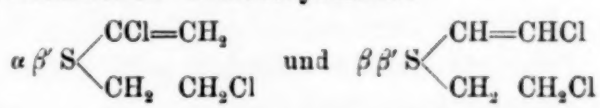
IV. Mitteilung

Von **L. N. Lewin** und **J. Tschulkoff**

(Eingegangen am 23. August 1930)

Oxydation von α-Chlorvinyl-β'-chloräthylsulfid und von β-Chlorvinyl-β'-Chloräthylsulfid

In vorhergehender Mitteilung[1]) hat einer von uns gezeigt, daß bei der Einwirkung von Benzoylhydroperoxyd auf Vinyl- und Allylsulfid die entsprechenden Sulfoxyde und Sulfone entstehen. Wie geplant, sollte dieses Verhalten des Benzoylhydroperoxyds an andern ungesättigten Thioverbindungen untersucht werden, wobei zu diesem Zwecke die von Lawson und Dawson[2]) erhaltenen Chlorvinylsulfide

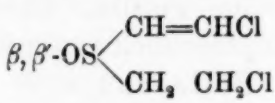


der Oxydation unterworfen wurden. Einen Anhaltspunkt über die in diesem Falle hauptsächlich verlaufende Reaktion lieferte die Untersuchung von Prileschajew[3]) über die Oxydation von halogenierten Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe von Chlor-1-hepten-1, $C_5H_{11}CH{=}CHCl$ und von Chlor-2-Octen-2, $C_5H_{11}CCl{=}CHCH_3$. Die Oxydation dieser Verbindungen verläuft bedeutend schwieriger als die der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, da der negative Sauerstoff von dem ebenfalls negativen Halogen am Eintritt gehindert wird. So ist

[1]) L. N. Lewin, dies. Journ. **127**, 77 (1930).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 3119, 3125 (1927).
[3]) Ber. **59**, 194 (1926).

im ersten Fall die Reaktion erst nach 25 Tagen bei einer 40 prozent., im zweiten Fall nach 16 Tagen bei einer 25 prozent. Ausbeute beendet.

Die quantitative Untersuchung des Oxydationsverlaufes der Chlorvinylsulfide wie ihrer Oxydationsprodukte liefert im allgemeinen analoge Ergebnisse, wie es bei Vinyl- und Allylsulfid und der entsprechenden Sulfoxyde und Sulfone beobachtet wurde — die Werte für die letzteren sind in Tab. II vorliegender Mitteilung zusammengestellt — was somit die Annahme, daß in diesem Falle Sulfoxyde und Sulfone gebildet werden, bestätigt. Die Reaktion mit konz. Ammoniak oder Salzsäure in der Kälte, oder Ausscheidung von basisch-schwefelsaurem Kupfer aus Kupfervitrollösung blieben aus, was ebenfalls für die Abwesenheit von Alkylenoxyden spricht. Die gefundenen Molekularrefraktionen der Sulfoxyde zeigen eine Erhöhung um durchschnittlich 1,5%, die der Sulfone um 5% gegenüber den theoretischen Werten, die unter Zuhilfenahme der von Strecker und Spitaler[1]) bestimmten Inkremente für Schwefel und die Gruppen —OS— und —O_2S— berechnet wurden. Es ist hierbei in Betracht zu ziehen, daß die Inkremente für —OS— und —O_2S— für eine sehr beschränkte Anzahl gesättigter, nicht halogenierter Verbindungen bestimmt worden sind, und somit strukturchemische Eigentümlichkeiten, die möglicherweise ungesättigten, chlorierten Thioverbindungen eigen sind, nicht ihre Berücksichtigung gefunden haben. Die erhaltenen Produkte stellen schwach gelb gefärbte Flüssigkeiten dar, die mit Ausnahme des



im Vakuum von einigen Millimetern destillierbar sind. Die Trennung von der Benzoesäure mittels Ammoniak muß ohne dessen Überschuß bei möglichst niederer Temperatur geschehen, andernfalls die Produkte in stark verunreinigtem Zustand erhalten werden.

Faßt man die Ergebnisse dieser wie früherer Untersuchungen zusammen, so ergibt sich, daß nicht nur aus gesättigten, so-

[1]) Ber. 59, 1754 (1926).

wohl substituierten wie nichtsubstituierten Thioverbindungen die Herstellung von Sulfoxyden und Sulfonen möglich ist, sondern daß dies auch der Fall ist, wenn Äthylenbindungen im Molekül vorhanden sind. Berücksichtigt man ferner, daß im Durchschnitt die Oxydation sowohl von Sulfid wie Sulfoxyd ausgehend, nahe zur Sulfonbildung führt, so stellt das Benzoylhydroperoxyd sowohl für Sulfide wie Sulfoxyde ein charakteristisches Reagens dar.

Experimenteller Teil

α-Chlorvinyl-β′-chloräthylsulfid und β-Chlorvinyl-β′-Chloräthylsulfid

Diese Verbindungen wurden im wesentlichen nach den Angaben von Lawson-Dawson (a. a. O.) aus dem α,β,β′-Trichlordiäthylsulfid, vom β,β′-Dichlordiäthylsulfoniumchlorid ausgehend, dargestellt. Zu 50 g $S\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2Cl\end{matrix}$ in 200 ccm CCl_4 wurde unter starkem Rühren tropfenweise eine Lösung von 22,31 g Chlor in 158 ccm CCl_4 zugefügt. (Eine solche Lösung wurde erhalten, indem CCl_4 bei −15° mit Chlorgas gesättigt wurde.) Der Reaktionskolben befindet sich in Eiskochsalzmischung, die Reaktion verläuft bei −10°, −15°. Trotzdem entwich durch das $CaCl_2$-Rohr Chlorwasserstoff, ein Zeichen, daß die Zersetzung des Sulfoniumchlorids bereits bei dieser Temperatur vor sich geht. Nach Zugabe der Chlorlösung wurde das Lösungsmittel abgesaugt, das Produkt mit CCl_4 gewaschen, in einen Kolben gebracht, der mit $CaCl_2$-Rohr verschlossen wird. Nach kurzer Zeit tritt Zersetzung unter Bildung des $S\begin{matrix}CHClCH_2Cl\\CH_2\ CH_2Cl\end{matrix}$ ein, das der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen wird. Nach dreimaliger Destillation wurden zwei farblose Fraktionen erhalten. I. Fraktion: Siedepunkt 92°/4 mm, II. Fraktion: 99°/4 mm. Da die von uns beobachteten Siedepunkte bedeutend höher liegen als dies bei Lawson-Dawson der Fall ist, wurden die spezifischen Gewichte sowie die Brechungsexponenten bestimmt, die Molekularrefraktionen berechnet und außerdem der Prozentgehalt an

Chlor und Schwefel festgestellt. Die gefundenen Werte kommen denjenigen von Lawson und Dawson ziemlich nahe, so daß die Produkte identisch sein müssen. Daß die beiden Isomeren in genügender Reinheit und Individualität erhalten worden sind, dafür spricht die Tatsache, daß ihre mittels Benzoylhydroperoxyd erhaltenen isomeren Oxydationsprodukte sich in ihren Eigenschaften scharf unterscheiden. In untenstehender Tab. I sind die Werte der beiden Untersuchungen vergleichshalber zusammengestellt.

Tabelle I

Verbindung	Autor	Sdp. °/4 mm	D $\frac{20°}{4°}$	n	Mol.-Refr. (Ber. 37,71)	% Cl_2 (Ber. 45,16)	% S (Ber. 20,42)
$S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	Lawson-Dawson	69,5 bis 70,5°	1,3193	$n_{22,5°}$ = 1,550	38,0	45,1, 44,99	20,19, 20,27
$S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	Lewin-Tschulkoff	92°	1,3123	$n_{20°}$ = 1,5502	38,1	—	19,29
$S<^{CH=CHCl}_{CH_2\ CH_2Cl}$	Lawson-Dawson	73,5—74,5 und 77—77,7°	1,3280	$n_{22,5}$ = 1,5483	37,63	46,11, 46,27 43,87, 43,91	20,03, 19,80 20,46, 20,35
$S<^{CH=CHCl}_{CH_2\ CH_2Cl}$	Lewin-Tschulkoff	99°	1,3103	$n_{20°}$ = 1,5490	38,1	44,22	—

α-Chlorvinyl-β'-chloräthylsulfoxyd

18,2 g Sulfid in 100 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu bei $-10°$ 300 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (1,85 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach Ende der Reaktion wurde auf $-17°$ abgekühlt, und durch KOH getrocknetes Ammoniak, das einer Bombe entnommen wurde, durch einen Schlangenrohr, das in einer Eis–Kochsalzmischung stand, langsam eingeleitet. Um den Ammoniakstrom regulieren zu können, wurde vor das Schlangenrohr eine Waschflasche mit Äther, die sich ebenfalls in der Kühlmischung befand, eingestellt. Das Ende der Ammoniakadsorption konnte an seinem stark auftretenden Geruch festgestellt werden. Durch Einleiten von Ammoniak in eine Kontrollprobe der Lösung vergewissert man sich, ob alle Benzoesäure ausgefällt worden ist. Während des Einleitens beobachtet man die Temperatur der Lösung, die bei vorsichtigem

Arbeiten nicht über -10^0 steigt. Nach dieser Methode wurde auch in den übrigen Fällen verfahren. Nach Abfiltrieren des Ammoniumbenzoates, das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet, hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl mit schwachem, an Sulfid erinnernden Geruch. Ausbeute 18,2 g roh. Beim Stehen des Öles fallen weiße Krystalle aus, die aus heißem CCl_4 krystallisieren. Schmp. 69°, etwa 0,3 g erhalten, weiter nicht untersucht.

Das Sulfoxyd im Vakuum destilliert. Sdp. 104°/6 mm. 79° im Hochvakuum, wobei es vollkommen farblos erhalten wird. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Gefriert nicht bei −20°.

$$D\frac{20^0}{4^0} = 1{,}4068, \quad n_{20}{}^0 = 1{,}5511.$$

0,2497 g Subst.: 0,4206 g AgCl. — 0,2108 g Subst.: 0,2844 g $BaSO_4$.
0,0756 g Subst. in 19,77 g Benzol: $\Delta = 0{,}113^0$
0,1416 g Subst. in 19,82 g Benzol: $\Delta = 2{,}209^0$

$C_4H_6OCl_2S$	Ber. Cl 41,0	S 19,11	Mol.-Gew.	173,03
	Gef. „ 41,6	„ 18,52	„	169,2, 170,9

α-Chlorvinyl-β'-chloräthylsulfon

13 g Sulfid in 50 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu 622 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (2,64 g akt. Sauerstoff) bei -2^0 zugefügt. Beim Stehen der Lösung schied sich in geringer Menge ein krystallinischer Körper ab, der abfiltriert wurde. Nach Verschwinden von akt. Sauerstoff wurde die Benzoesäure wie beschrieben, entfernt, das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Öl von eigentümlichem Geruch. Ausbeute an rohem Produkt 13 g, in Alkohol, Äther schwer löslich. Gefriert bei -20^0 nicht.

Derselbe Körper, nur in größerer Reinheit, wurde durch Oxydation des destillierten Sulfoxydes erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 4,93 g Sulfoxyd in 20 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu 100 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (0,54 g akt. Sauerstoff) bei -4^0 zugefügt. Ausbeute 3,5 g. Im Vakuum destilliert, Siedepunkt 108—109°/2—2,5 mm unter geringer Zersetzung.

$$D\frac{20^0}{4^0} = 1{,}4366, \quad n_{20}{}^0 = 1{,}5238.$$

0,1955 g Subst.: 0,1890 g CO_2, 0,0578 g H_2O. — 0,2306 g Subst.: 0,3414 g AgCl, 0,2890 g $BaSO_4$.
0,1310 g, 0,2152 g Subst. in 19,95 g Benzol: $\Delta = 0{,}171^0$, $0{,}294^0$.

	$C_4H_6O_2Cl_2S$				
Ber.	C 25,53	H 3,17	Cl 37,00	S 16,97	Mol.-Gew. 189,03
Gef.	„ 26,36	„ 3,30	„ 36,62	„ 17,21	„ 192, 183,4

β-Chlorvinyl-β'-Chloräthylsulfoxyd

7,98 g Sulfid in 100 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu bei −10° 343 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (0,815 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach Behandlung mit Ammoniak und Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbgefärbtes Öl. Beim Stehen fällt aus der Flüssigkeit eine krystallinische Substanz aus, die abgenutscht wird. Etwa 0,4 g wurden erhalten und aus siedendem Äther krystallisiert. Schmp. 109—111°, gibt mit β,β'-$OS\langle^{CH_2CH_2Cl}_{CH_2CH_2Cl}$ keine Schmelzpunktsdepression. Die Substanz wurde analysiert.

0,0993 g Subst.: 0,1657 g AgCl.

$C_4H_8OCl_2S$ Ber. Cl 41,00 Gef. 41,18

Somit ist sie mit dem β,β'-Dichlordiäthylsulfoxyd identisch. Ihre Bildung ist dadurch zu erklären, daß bei der Herstellung das Sulfoniumchlorid nicht genügend mit CCl_4 ausgewaschen worden war (und geringe Mengen des β,β'-$S\langle^{CH_2CH_2Cl}_{CH_2CH_2Cl}$ übriggeblieben waren. In allen anderen Fällen, wo das Sulfoniumchlorid mit CCl_4 gründlich ausgewaschen worden war, konnten die Oxydationsprodukte des β,β'-Dichlordiäthylsulfids nicht beobachtet werden.

Das Öl gefriert bei −14 bis −16°. In Alkohol und Äther löslich. Beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, beobachtet man seine völlige Zersetzung sogar im Vakuum von 4 mm bei ungefähr 80°. Da eine Reinigung der Substanz dadurch unmöglich gemacht worden war, wurde ihr im Vakuum von 3 mm das Lösungsmittel möglichst ganz entfernt, woraufhin die physikalischen Konstanten des Rohproduktes bestimmt und seine Analyse ausgeführt wurde.

$$D_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{,}3924, \quad n_{20^\circ} = 1{,}5416.$$

0,1465 g Subst.: 0,2359 g AgCl, 0,2039 g $BaSO_4$.

$C_4H_8OCl_2S$	Ber. Cl 41,00	S 18,53
	Gef. „ 39,84	„ 19,11

β-Chlorvinyl-β'-Chloräthylsulfon

13 g Sulfid in 50 ccm CHCl gelöst, dazu bei −2° 500 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (3,08 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Beim Stehen fällt aus dem Lösungsmittel eine weiße krystallinische Substanz aus, die abfiltriert und getrocknet wird, wobei ungefähr 0,4 g erhalten werden. Die Krystalle zersetzen sich bei der Schmelzpunktsbestimmung bei etwa 160°. Weitere Untersuchung wurde nicht ausgeführt. Nach völliger Zersetzung des Oxydationsmittels, Behandlung mit Ammoniak und Entfernung des Lösungsmittels, hinterbleibt ein gelbes Öl von eigenartigem Geruch, das in Alkohol, Äther, Benzol löslich ist. Ausbeute roh 14 g. Beim Stehen des Rohproduktes scheidet sich eine weiße, krystallinische Substanz vom Schmp. 109 bis 111° aus, die abgenutscht wird. Da die Vermutung nahe war, daß $OS\langle^{CH_2CH_2Cl}_{CH_2CH_2Cl}$ vorlag, wurde eine Mischschmelzprobe ausgeführt, die jedoch eine große Depression zeigte. Die Mischprobe schmilzt bei 69°. Qualitative Analyse zeigt geringe Mengen Chlor, bedeutende an Schwefel. Mischprobe dieser Substanz mit $S\langle^{CH_2CH_2}_{CH_2CH_2}\rangle S$ ruft starke Depression hervor. Schmelzpunktsintervall 78° bis 100°. Diese Verbindung geht bei der Destillation des Sulfons mit diesem über. Krystallisiert im Kühlrohr. Ihre Anwesenheit ruft wohl die etwas erhöhte Oxydierbarkeit des $O_2S\langle^{CH=CHCl}_{CH_2\ \ CH_2Cl}$ (s. Tab. II) hervor.

Das Sulfon wurde im Vakuum destilliert. Sdp. 125 bis 127°/2 mm. In Alkohol, Äther löslich.

$$D\frac{20°}{4°} = 1{,}4384, \quad n_{20°} = 1{,}5306.$$

0,1939 g Subst.: 0,1850 g CO_2, 0,0528 g H_2O. — 0,2427 g Subst.: 0,3607 g AgCl, 0,2980 g $BaSO_4$.

0,2588 g Subst. in 19,77 g Benzol: $\Delta = 0{,}336°$.

	$C_4H_6O_2Cl_2S$				
Ber.	C 25,53	H 3,17	Cl 37,00	S 16,97	Mol.-Gew. 189,03
Gef.	„ 26,02	„ 3,05	„ 36,76	„ 16,86	„ 192,8.

Frl. Dr. J. N. Dagaewa, die in liebenswürdiger Weise einige Bestimmungen analytischer Art ausgeführt hatte, sei auch an dieser Stelle unser warmer Dank ausgesprochen.

Tabelle II

Quantitative Untersuchung der Oxydierbarkeit von Sulfiden, Sulfoxyden und Sulfonen mittels Benzoylhydroperoxyd

Nr.	Substanz	Abgewogene Menge in g	Zugefügt Benzoylhydroperoxydlösung in ccm	Zugefügt Sauerstoff in g	Verbraucht Sauerstoff in g	Dauer der Oxydation	Eingestelltes Verhältnis von Sulfid, Sulfoxyd bzw. Sulfon zu Sauerstoff in Mol.
1	$S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0534	10	0,01722	0,007784	2 Stdn.	1 : 0,715
2	$S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0546	10	0,01722	0,007856	2 „	1 : 0,722
3	$S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0546	10	0,01722	0,008922	4 „	1 : 0,808
4	$S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0543	10	0,01722	0,008800	4 „	1 : 0,795
5	$S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0562	10	0,01722	0,009960	20 „	1 : 0,87
6	$S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0549	10	0,01722	0,009840	20 „	1 : 0,879
7	$OS<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0995	10	0,02260	0,008723	4 „	1 : 0,469
8	$OS<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,1242	10	0,02241	0,01261	24 „	1 : 0,548
9	$O_2S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,2111	10	0,02161	0,001896	4 „	1 : 0,05

9	$O_2S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,2111	10	0,02161	0,001896	4 „	1 : 0,05
10	$O_2S<^{CCl=CH_2}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0635	10	0,02169	0,0008723	15 „	1 : 0,08
11	$S<^{CH=CHCl}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0546	10	0,01722	0,008396	2 „	1 : 0,754
12	$S<^{CH=CHCl}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0544	10	0,01722	0,009536	4 „	1 : 0,86
13	$S<^{CH=CHCl}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0551	10	0,01722	0,010096	20 „	1 : 0,90
14	$S<^{CH=CHCl}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0567	10	0,01722	0,010816	20 „	1 : 0,935
15	$OS<^{CH=CHCl}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,0152	10	0,02241	0,001480	24 „	1 : 0,497
16	$O_2S<^{CH=CHCl}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,1301	10	0,02260	0,002275	4 „	1 : 0,0998
17	$O_2S<^{CH=CHCl}_{CH_2\ CH_2Cl}$	0,1516	10	0,02241	0,003603	24 „	1 : 0,14
18	$O_2S<^{CH=CH_2}_{CH=CH_2}$	0,0861	10	0,02161	0,0003792	4 „	1 : 0,015
19	$O_2S<^{CH=CH_2}_{CH=CH_2}$	0,0984	10	0,02169	0,0004172	15 „	1 : 0,0153
20	$O_2S<^{CH_2CH=CH_2}_{CH_2CH=CH_2}$	0,1215	10	0,02161	0,0004551	4 „	1 : 0,017
21	$O_2S<^{CH_2CH=CH_2}_{CH_2CH=CH_2}$	0,1913	10	0,02169	0,001099	15 „	1 : 0,026

Moskau, 10. Juli 1930.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag

Chinolinderivate, XIII

Abbau der 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 4. September 1930)

Die Eliminierung des im Chininsäureamid vorhandenen Carbonyls nach A. W. Hofmann hat bereits Fr. Hirsch[1]) durchgeführt. — Im Hinblick auf zwei später zu veröffentlichende Untersuchungen wurde die obengenannte Säure nach der Methode von Th. Curtius abgebaut. — Über die Darstellung des Ausgangsmaterials wurde an anderer Stelle berichtet.[2])

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Emil Andraschko**)

6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester, $CH_3O.C_9H_5N.COO.CH_3$

20 g nach H. John gewonnene 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure[3]) (Schmp. 279°), 32 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 200 ccm absoluter Methylalkohol werden unter Rückflußkühlung 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann werden $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 500 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit 10prozent. Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Es fällt ein gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach 12stündigem Stehen im Eisschrank sulfatfrei und neutral gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum wiegt die Substanz 20 g und

---

[1]) Monatsh. **17**, 327 (1896).
[2]) H. John, Ber. **63**, 2657 (1930).
[3]) A. a. O.

schmilzt bei 81°. Umkrystallisation aus Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 84°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 100 ccm 70 prozent. Methylalkohol ergibt lange, weiße, prismatische Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2134 g Subst.: 12,8 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N$ Ber. N 6,45 Gef. N 6,58

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther.

Die Lösungen dieses Esters in den erwähnten Alkoholen und die in konz. Schwefelsäure zeigen blaugrüne Fluorescenz.

6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,

$CH_3O.C_9H_5N.COO.C_2H_5$

Diese Substanz wurde von Fr. Hirsch[1]) durch Behandlung der Säure mit Alkohol und gasförmigem Chlorwasserstoff gewonnen. Bequemer erscheint die Darstellung dieses Esters durch Erwärmen der Säure mit absolutem Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter den nachstehenden Bedingungen.

250 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmelzpunkt 279°) werden in einem 3 Liter fassenden Kolben unter Kühlung mit 450 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und dann mit 2000 ccm absolutem Alkohol übergossen und die entstehende Lösung unter Rückflußkühlung 10 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit werden $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Inhalt des Kolbens mit 4 Liter kaltem Wasser verdünnt, unter starker Kühlung und lebhaftem Rühren mit 2n/1-Natronlauge fast neutralisiert und mit Soda schwach alkalisch gemacht. Es fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus, der nach 48 stündigem Stehen im Eisschrank sulfatfrei und neutral gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure beträgt das Gewicht dieser bei 67° schmelzenden Substanz 277 g. Umkrystallisation aus 1400 ccm Äther liefert 273 g eines vollkommen weißen Produktes, das bei 69° schmilzt. — Misch-Schmelzpunkts-Bestimmungen mit nach

[1]) Monatsh. 17, 327 (1896).

Fr. Hirsch[1]) bereitetem und durch Einwirkung von Jodäthyl auf chininsaures Kalium gewonnenem Ester zeigen keine Depression.

0,1134 g Subst.: 6,2 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,06 Gef. N 6,3.

Die bisher über diese Verbindung gemachten Angaben seien durch nachfolgendes ergänzt:

Der Äthylester kommt aus Alkohol in langen, nadelförmigen Krystallen, die sich leicht in Äther, Methyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Chloroform, Essigester, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther lösen.

6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäurehydrazid, $CH_3O.C_9H_5N.CO.NH.NH_2$

423 g Äthylester (Schmp. 69°) und 100 g 100prozent. Hydrazin-Hydrat werden unter Rückflußkühlung 40 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird — nach Entfernung des Kühlers — der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und so lange evakuiert, bis der Alkohol abdestilliert und der Geruch des Hydrazinhydrats verschwunden ist. Das anfangs ölige, braune Reaktionsprodukt erstarrt hierbei zu einer festen, weißen, krystallinischen Masse. Diese wird unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle aus 2000 ccm Wasser umkrystallisiert. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wird die Substanz auf einer Nutsche gesammelt und 2 Tage im Vakuum über Schwefelsäure, hierauf bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt dann 390 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 150°. — Durch Einengen der Mutterlauge auf dem Wasserbade kann noch 1,8 g vom Schmp. 143° gewonnen werden. — Nochmalige Umkrystallisation der 390 g aus 1500 ccm Wasser ergibt 385 g eines rein weißen, bei 151° schmelzenden Produktes, dessen Schmelzpunkt durch nachfolgende Umkrystallisation aus Methylalkohol und Toluol keine Änderung erfährt.

0,0988 g Subst.: 16,7 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_3$ Ber. N 19,36 Gef. N 19,20

Das Hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Äthylalkohol und Essigester, in der Hitze in Methylalkohol,

[1]) A. a. O.

i-Propylalkohol, Toluol und Chlorbenzol, sehr schwer in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroläther.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind leicht löslich.

Quecksilberchlorid und Platinchlorid erzeugen in der salzsauren Lösung dieses Chinolin-derivates selbst nach langem Stehen keinen Niederschlag, Kaliumchromat nach längerer Zeit sehr große, plattenförmige, Kaliumferrocyanid undeutlich ausgebildete Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Base Abscheidung eines dunkelgefärbten Öles, das nach einigen Stunden zu langen, rotvioletten, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln erstarrt. Das Pikrat kommt aus Alkohol in breiten, kurzen, oft in Bündeln angeordneten Nadeln, die nach Umkrystallisation aus Wasser bei 205° schmelzen.

Iso-propyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$CH_3O.C_9H_5N.CO.NH.N:C:(CH_3)_2$

1 g Hydrazid (Schmp. 151°) und 10 ccm wasserfreies Aceton werden unter Rückflußkühlung 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. — Nach 1 stündigem Erhitzen tritt Lösung ein. — 4 Stunden später wird stark abgekühlt, die sich ausscheidenden weißen, bei 124° schmelzenden Krystalle abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die Menge beträgt dann 1,1. Umkrystallisation aus 25 ccm Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 134°. Nochmalige Umkrystallisation aus 20 ccm Toluol liefert kleine, plattenförmige Krystalle, die bei 135° schmelzen. — Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsstoff ergibt 106°.

0,1345 g Subst.: 20,2 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{14}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 16,35 Gef. N 16,62

Das Hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther und Essigester, in der Hitze in Benzol und Toluol.

Methyl-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$CH_3O.C_9H_5N.CO.NH.N:C.CH_3.C_6H_5$

1 g Hydrazid (Schmp. 151°), 0,6 g Acetophenon und 20 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach 2 stündigem

Erwärmen scheiden sich feine, weiße Krystalle aus, die bald darauf einen festen Kuchen bilden, dessen Größe sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert und der nach Ablauf der oben angegebenen Zeit durch Hinzufügen von 25 ccm absolutem Alkohol in Lösung gebracht wird. Filtration und starkes Abkühlen dieser Lösung liefert 1,15 g feiner, langer Nadeln vom Schmp. 200°. Umkrystallisation aus 40 ccm Alkohol erhöht denselben auf 201°.

0,1971 g Subst.: 22,8 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 13,02 Gef. N 13,23

Die Substanz löst sich in der Hitze leicht in Essigester, Chloroform, Aceton, Methyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Petroläther.

p-Dimethylamino-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$CH_3O.C_9H_5N.CO.NH.N:CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$

2 g Hydrazid (Schmp. 151°), 1,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 40 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann werden $^2/_3$ des Alkohols abdestilliert, die im Kolben vorhandene Lösung mit etwas Tierkohle versetzt und heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, hexagonale Platten aus, die bei 126° schmelzen und deren Gewicht nach Trocknen im Vakuum 2,8 g beträgt. Umkrystallisation aus 20 ccm Alkohol, nachfolgend aus 10 ccm Benzol, erhöht den Schmelzpunkt auf 132°.

0,1377 g Subst.: 19,2 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_4$ Ber. N 16,19 Gef. N 15,94

Die Verbindung löst sich bei Zimmertemperatur in Methylalkohol, in der Hitze in Essigester, Chloroform, n-Propyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Petroläther.

6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäureazid,

$CH_3O.C_9H_5N.CO.N_3$

78 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (Schmp. 151°) werden in 1500 ccm 2n/1-Salzsäure gelöst

und diese Lösung auf -10° abgekühlt. Dann werden unter lebhaftem Rühren 1500 ccm eisgekühlte 2n/1-Natriumnitritlösung innerhalb einer Stunde zugetropft und hierbei die Temperatur stets unter -7° gehalten. Es scheidet sich ein hellgelber, aus kurzen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der auf einer kalt gehaltenen Nutsche gesammelt, mit 3 Liter Eiswasser gewaschen, stark abgepreßt und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure und frisch geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet wird. Nach 48 Stunden bildet diese Substanz ein gelbes, leicht zerfallendes Pulver, dessen Gewicht 77 g beträgt, das sich bei 106° zersetzt und eine geringe Löslichkeit in Petroläther zeigt.

6-Methoxy-4-chinolyl-urethan,
$CH_3O.C_9H_5N.NH.COO.C_2H_5$

130 g vollkommen trockenes Azid und 1000 ccm absoluten Alkohol werden unter Rückflußkühlung $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann wird $^1/_2$ der Flüssigkeit abdestilliert, die Lösung im Kolben mit ein wenig Tierkohle versetzt und heiß filtriert. Nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank werden die ausgeschiedenen, gelb gefärbten Krystalle auf einer Nutsche gesammelt und mit trockenem Äther gewaschen. Die Menge dieser, im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten, bei 167° schmelzenden Substanz beträgt 136,5 g. Aus der Mutterlauge können durch weiteres Abdestillieren von Alkohol und starkes Abkühlen noch 7,8 g eines bei 160° schmelzenden Produktes gewonnen werden. Umkrystallisation der 136,5 g aus 400 ccm Alkohol ergibt weiße, lanzettförmige Nadeln, die mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet werden. Gewicht: 134 g. Schmp. 170°. Nochmalige Umkrystallisation aus 500 ccm i-Propylalkohol und nachfolgend aus 400 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1824 g Subst.: 18,4 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 11,39 Gef. N 11,5

Das Urethan löst sich in der Hitze leicht in Methyl-, i-Propyl-, Amylalkohol und Essigester, schwer in Aceton und Benzol, fast nicht in Äther, Chloroform, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Petroläther.

6-Methoxy-4-chinolyl-i-cyansäureester, $CH_3O.C_9H_5N.N:CO$

4,7 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-azid werden mit 50 ccm trockenem Benzol unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Bereits nach kurzem Erhitzen tritt lebhafte Gasentwicklung ein, die nach 5 Stunden beendet ist. Die gelbbraune Krystallmasse wird auf einem Filter gesammelt und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Sie wiegt dann 3,9 g. Schmp. 170°. Zwecks Reinigung wird das Produkt erst mit heißem Wasser, hierauf — bis zur Farblosigkeit des Filtrats — mit siedendem Alkohol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum beträgt das Gewicht 3,5 g. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 171°.

0,0966 g Subst.: 12 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{11}H_8O_2N_2$ Ber. N 14,02 Gef. N 13,84

Das Isocyanat ist in Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Chloroform, Essigester, Aceton, Benzol, Toluol, Chlorbenzol und Wasser fast unlöslich.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den 6-Methoxy-4-chinolyl-i-cyansäure-ester

0,5 g obengenannter Verbindung werden mit 20 ccm 30-prozent. alkoholischer Kalilauge 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 100 ccm heißem Benzol ausgekocht. Nach Abdestillieren des Filtrats resultiert eine gelbgefärbte, nicht krystallisierte Substanz von kaum wägbarer Menge. Das auf dem Filter Verbleibende wird nach Trocknen bei 100° erst mit heißem Wasser, hierauf mit siedendem Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Menge des bei 171° unter Zersetzung schmelzenden Produktes beträgt 0,45 g.

Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsstoff läßt keine Depression beobachten. Die Substanz verhält sich betreffs der Löslichkeit dem angewandten Ester gleich. Daß unter den geschilderten Bedingungen keine Verseifung eintritt, wird zudem durch das Ergebnis der Stickstoffbestimmung bestätigt.

0,0912 g Subst.: 11,3 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{11}H_8O_2N_2$ Ber. N 14,02 Gef. N 13,85

N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinolyl)-harnstoff, $(CH_3O.C_9H_5N.NH)_2CO$

15 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-azid werden mit 100 ccm Wasser 15 Minuten auf dem Drahtnetz, d. i. bis zur vollkommenen Lösung des Azids, erwärmt, dann der Flüssigkeit ein wenig Tierkohle zugefügt und heiß filtriert. Nach 2 stündigem Stehen im Kühlschrank bildet der Inhalt der Saugflasche eine schwach gelbgefärbte, krystallinische Masse, die aus kleinen, lanzettförmigen Nadeln besteht. Diese werden auf einer Nutsche gesammelt und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, hierauf bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt dann 12 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 201°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 60 ccm Wasser erhöht den Schmelzpunkt auf 205°.

0,0802 g Subst.: 10,7 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{21}H_{18}O_3N_4$ Ber. N 14,98 Gef. N 14,8

Der Harnstoff löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser zu 2,6%. In Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich, schwer in Chlorbenzol und fast unlöslich in Aceton, Benzol, Toluol, Xylol und Pseudocumol. Die Lösung in i-Propylalkohol zeigt eine starke Fluorescenz.

Das Chlorhydrat bildet farblose, dünne, rechteckige, in der Hitze leicht lösliche Platten. Das Sulfat ist leicht löslich. Das Nitrat erscheint in großen, farblosen, in der Hitze löslichen Prismen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base einen Niederschlag langer, farbloser Nadeln, Platinchlorid lange, gelbgefärbte, leicht lösliche Krystalle, Kaliumchromat gelbe, monokline, meist fiederförmig angeordnete, Ferrocyankalium nadelförmige, schwer lösliche Krystalle. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieser Substanz eine Fällung, die aus langen, an den Enden zugespitzten Nadeln besteht. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, starken Nadeln.

Kalte konz. Schwefelsäure löst den N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinolyl)-harnstoff mit carmoisinroter Farbe, welche auf Zusatz von Natriumnitrit sich nicht ändert, durch verdünnte Salpetersäure in Hellrot übergeht.

6-Methoxy-4-amino-chinolin,
$CH_3O.C_9H_5N.NH_2$

12 g 6-Methoxy-4-chinolyl-urethan (Schmp. 170°) und 100 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf dem Drahtnetz 4 Stunden im schwachen Sieden erhalten. Dann wird der gelblich gefärbte Inhalt des Kolbens in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit Wasser verdünnt und diese Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle heiß filtriert. Das braun gefärbte Filtrat wird unter Kühlung mit Eis mit 2 n/1-Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Äther so oft ausgeschüttelt, bis dieser farblos bleibt und eine filtrierte Probe desselben beim Verdunsten keinen Rückstand hinterläßt. Die ätherischen Auszüge werden 48 Stdn. über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, nach Filtration der größte Teil des Äthers abdestilliert und die im Kolben verbleibende Lösung in einer Schale bei Zimmertemperatur einige Zeit stehengelassen. Es resultiert eine schwach gelbgefärbte Krystallmasse, die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 114° schmilzt. Umkrystallisation aus trockenem Äther unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle ergibt 6,2 g einer reinweißen, bei 120° schmelzenden Substanz.

0,0926 g Subst.: 13,5 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$ Ber. N 16,1 Gef. N 16,15

Die von Fr. Hirsch[1]) über dieses Chinolinderivat gemachten Angaben seien durch Nachfolgendes ergänzt.

Das 6-Methoxy-4-amino-chinolin löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Aceton, Chloroform, in Wasser zu 0,25%, schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich und kommt nach längerem Stehen in langen, nadelförmigen Krystallen, welche nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 249° schmelzen. Das Sulfat bildet feine, meist federförmig angeordnete, in der Hitze leicht lösliche Krystalle. Das Nitrat krystallisiert in kleinen, oft zu Drusen vereinigten, leicht löslichen Prismen.

---

[1]) Monatsh. 17, 327 (1896).

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base in der Hitze leicht lösliche, feine, oft zu Bündeln vereinigte Nadeln, Kaliumchromat einen Niederschlag, der aus prismatischen, an den Enden abgeschrägten Krystallen besteht, Kaliumferrocyanid kleine, schwer lösliche, würfelförmige Krystalle, Platinchlorid lange, schwer lösliche Prismen. Jod–Jodkalium bildet in der schwefelsauren Lösung der Substanz einen braunen, undeutlich krystallisierten Niederschlag. Das Pikrat kommt aus Alkohol in farblosen, an den Enden zugespitzten Prismen, die nach Umkrystallisation aus 30 Teilen Alkohol bei 192° unter Zersetzung schmelzen.

Die Lösung des 6-Methoxy-4-amino-chinolins in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelbgefärbt und zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wird diese Lösung hellbraun. Das gleiche erfolgt durch Natriumnitrit, wobei eine starke grünrote Fluorescenz beobachtet werden kann.

6-Methoxy-4-diacetylamino-chinolin,

$$CH_3O.C_9H_5N.N.(CO.CH_3)_2$$

1 g Amin und 10 ccm frisch destilliertes Acetylchlorid werden unter Rückflußkühlung 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird die gelbbraun gefärbte Lösung auf dem Wasserbad verdunstet und der Rückstand im Vakuum über Stangenkali getrocknet. Die Menge desselben beträgt 1,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 239°. Umkrystallisation aus 15 ccm absolutem Alkohol liefert kleine farblose Nadeln, die meist zu sternchenförmigen Drusen vereinigt sind und nach Trocknen bei 100° bei 242° schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus 12 ccm absolutem Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1224 g Subst.: 11,8 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{14}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 10,85 Gef. N 10,63

Das Produkt löst sich leicht in Wasser und Methylalkohol, in der Hitze in Essigester, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Petroläther.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in schönen, oft strahlig angeordneten prismatischen Nadeln.

Über weitere Derivate des 6-Methoxy-4-amino-chinolins wird berichtet werden.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag

Chinolinderivate, XIV

Derivate der Chininsäure und Xanthochinsäure

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 4. September 1930)

Einige Derivate der 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure wurden bereits von anderer Seite[1]) und von H. John[2]) gelegentlich des Abbaues der Säure nach A. W. Hofmann beschrieben. — Im Nachfolgenden sei zunächst die Darstellung des 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylesters, des 6-Methoxy-4-chinoyl-amino-äthanols, des N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinoyl)-äthylen-diamins mitgeteilt, welche Verbindungen für weitere Untersuchungen erforderlich waren.

Die 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure wurde von Zd. Skraup[3]) durch Erhitzen von Chininsäure mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 220—230° gewonnen, welche Methode, für die Bereitung größerer Mengen nicht geeignet ist. — Die Ergebnisse von Bestrebungen, ein hierfür brauchbares und kurze Zeit in Anspruch nehmendes Verfahren zu finden, lassen sich dahin zusammenfassen: Bromwasserstoffsäure bis zum spez. Gewicht 1,78 und Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,5 sind auf Chininsäure bei 10stündigem Erhitzen im offenen Gefäß ohne Einfluß. Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 liefert unter diesen Bedingungen bei Anwendung von mindest 5 Teilen derselben fast quantitative Ausbeute. 1 Teil Chinininsäure mit 2 Teilen Jodwasserstoffsäure der

---

[1]) Fr. Hirsch, Monatsh. **17**, 327, 329 (1896); P. Karrer, Ber. **50**, 1504 (1917).

[2]) Dies. Journ. [2] **128**, 180 (1930).

[3]) Monatsh. **2**, 589 (1881).

Dichte 2,0 5 Stunden gekocht, ergibt gleichfalls 96 % Xanthochinsäure.

Das 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid und der 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester bilden Ausgangsstoffe.

Die 6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure wurde von P. Karrer[1]) durch Oxydation des (Cuprein-dihydrid)-äthyläthers mit Chromsäure erhalten. Behandlung des 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylesters mit Jodäthyl bei Gegenwart von Kalilauge und Verseifung des dadurch entstehenden 6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylesters läßt die in Frage stehende, für andere Versuche notwendige Säure in einer Ausbeute von im Mittel 82 % erlangen.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Emil Andraschko**)

6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester, $CH_3O.C_9H_5N.COO.CH_2.CH_2.Cl$

30 g nach P. Karrer[2]) gewonnenes 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid-Chlorhydrat[3]) vom Zersetzungspunkt 186° und 30 g β-Chlor-äthylalkohol werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 8 Stunden — d. i. bis zum Aufhören der Salzsäuregasentwicklung — auf 110—112° erhitzt. Nach dieser Zeit wird die braun gefärbte, dicke Flüssigkeit in etwa 200 ccm gegossen und diese Lösung unter Kühlung mit 2n/1-Sodalösung alkalisch gemacht. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop kurze feine Nadeln erkennen läßt. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird das Produkt auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser chlorfrei und neutral gewaschen und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die dann bei 70° schmelzende Substanz wiegt 25 g. Umkrystallisation aus 200 ccm 70prozent. Methylalkohols unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle erhöht den Schmelzpunkt auf 71°.

---

[1]) Ber. **50**, 1506 (1917).

[2]) A. a. O.

[3]) Darstellung der Säure nach H. John, Ber. **63**, 2657 (1930).

Nachfolgende Umkrystallisation aus Äther ergibt 22 g rein weißer Nadeln, die bei 71° schmelzen.

0,1144 g Subst.: 5,6 ccm N (21°, 740 mm). — 0,2577 g Subst.: 0,1385 g AgCl.

$C_{13}H_{12}O_3NCl$	Ber. N 5,28	Cl 13,35
	Gef. „ 5,39	„ 13,29

Der Ester verhält sich in bezug auf die Löslichkeit in organischen Mitteln dem 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäureester[1]) vollkommen gleich. Die Lösungen des β-Chloräthylesters in den gebräuchlichen Alkoholen zeigen keine Fluorescenz.

6-Methoxy-4-chinoyl-amino-äthanol, $CH_3O.C_9H_5N.CO.NH.CH_2.CH_2.OH$

15 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid-Chlorhydrat und 15 g Aminoäthanol (Sdp. 170°) werden wie früher 12 Stunden auf 110—112° erhitzt. Dann wird die zähe, braune Masse in wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert und auf dem Wasserbad stark eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich schöne, weiße Krystalldrusen aus, die abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Menge beträgt 7 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°. Aus der alkalischen Mutterlauge werden durch Ansäuern derselben mit Essigsäure und längerem Stehen in der Kälte 3 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure vom Schmp. 278° zurückgewonnen. Umkrystallisation der 7 g aus 700 ccm Chlorbenzol unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle liefert weiße Nadeln, die nach Trocknen bei 100° bei 143° klar schmelzen.

0,0924 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2$	Ber. N 11,39	Gef. N 11,6

Das Äthanol löst sich in Wasser, Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Essigester und Aceton, in der Hitze in Chloroform und Chlorbenzol, schwer in Äther, Benzol, Toluol und Petroläther.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

---

[1]) Fr. Hirsch, Monatsh. 17, 327 (1896); H. John, dies. Journ. [2], 128, 180 (1930).

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base nach längerem Stehen einen Niederschlag kleiner, nadelförmiger Krystalle, Kaliumchromat, Kaliumferrocyanid und Platinchlorid bewirken keine Fällungen. Jod-Jodkalium bildet in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates eine Abscheidung schöner prismatischer Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, feinen, in der Hitze leicht löslichen Nadeln.

N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinoyl)-äthylen-diamin, $(CH_3O.C_9H_5N.CO.NH.CH_2)_2$

2 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid-chlorhydrat und 2,5 g frisch destilliertes Äthylen-diamin werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf 110—112° erhitzt. Dann wird das braune, halbfeste Reaktionsprodukt mit wenig n/10-Kalilauge aus dem Kolben gespült, die Flüssigkeit 24 Stunden im Eisschrank stehengelassen, die auskrystallisierte, weiße Substanz auf einem Filter gesammelt, mit Wasser chlorfrei und neutral gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure später bei 100° getrocknet. Gewicht: 1,7 g. Schmp. 268°. Umkrystallisation aus 250 ccm Chlorbenzol und Waschen mit Äther erhöht denselben auf 269°.

0,0924 g Subst.: 10,9 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{24}H_{22}O_4N_4$ Ber. N 13,03 Gef. N 12,91

Das Diamin löst sich leicht in Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol und Essigester, in der Hitze in Methylalkohol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther, Chloroform und Wasser.

Das Chlorhydrat dieses Chinolinderivates krystallisiert in langen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Bei längerem Stehen einer solchen Lösung zerfällt das Salz unter Abscheidung der freien Base. Das Sulfat kommt in langen, an den Enden zugespitzten, nadelförmigen, wasserlöslichen Krystallen, das Nitrat in schön ausgebildeten Prismen.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat erzeugen in der salzsauren Lösung dieser Verbindung selbst nach längerem Stehen keine Fällungen, Kaliumferrocyanid kleine, schwer lösliche, prismatische, Platinchlorid feine, nadelförmige Krystalle. Jod-Jodkalium bildet in der schwefelsauren Lösung der Substanz eine Abscheidung feiner, oft zu dichten Büscheln vereinigter Nadeln. Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in feinen, meist zu sternchenförmigen Drusen angeordneten Nadeln.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure, $OH.C_9H_5N.COOH$

100 g nach H. John[1]) gewonnene, bei 110° getrocknete 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 279°) und 200 g Jodwasserstoffsäure (D. 2,00) werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Rundkolben 5 Stdn. auf dem Drahtnetz in schwachem Sieden erhalten. Dann wird die dunkelrote, dickflüssige Lösung auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit Wasser verdünnt, mit 10 prozent. Sodalösung alkalisch gemacht, nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das hellbraun gefärbte Filtrat unter Kühlung mit konz. Essigsäure schwach angesäuert. Es fällt ein schwachgelber Niederschlag aus, der aus feinen, meist zu Drusen vereinigten Nadeln besteht. Nach 12 stündigem Verweilen im Eisschrank wird dieses Produkt mit warmem Wasser halogenfrei und neutral gewaschen und erst im Vakuum über Schwefelsäure, hierauf bei 110° gewichtskonstant getrocknet. Die Menge der bei 320° unter Zersetzung schmelzenden Substanz beträgt 91 g. Diese werden in etwas mehr als der berechneten Menge 10-prozent. Sodalösung gelöst, die Lösung filtriert und in der Kälte mit konz. Essigsäure neutralisiert. Die nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank gut gewaschenen, fast weißen Krystalle wiegen 86 g und schmelzen unter Zersetzung bei 320°.

0,2102 g Subst.: 14,2 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{10}H_7O_3N$ Ber. N 7,41 Gef. N 7,52

0,2252 g Subst.: 12 ccm n/10-NaOH. Ber. 11,91 ccm.

Die über diese Säure bisher gemachten Angaben[2]) seien durch Nachfolgendes ergänzt: sie ist in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln sehr schwer, in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure in der Hitze löslich.

Das Li- und Mg-Salz sind sehr leicht löslich. Das Be-Salz krystallisiert in starken, meist zu Drusen angeordneten, in der Hitze löslichen Nadeln, das Al-Salz in kleinen rhombischen, schwer löslichen Krystallen, das Ca-Salz in kleinen, schwer löslichen, an den Enden abgeschrägten Platten, V- und Cr-Salz bilden undeutlich krystallinische Niederschläge, das Mn- und Fe-Salz erscheint amorph, das Co-Salz

[1]) Ber. 63, 2657 (1930).

[2]) Zd. Skraup, Monatsh. 2, 571 (1881).

stellt eine schwer lösliche amorphe Fällung dar, das Ni-Salz kommt in kleinen, nadelförmigen, oft zu Drusen vereinigten Krystallen, das Cu-Salz in großen, prismatischen Platten, das Zn-Salz in schwer löslichen, prismatischen, das Sr-Salz in schwer löslichen, undeutlich ausgebildeten Krystallen, das Zr-Salz krystallisiert in schwer löslichen, meist in Drusen angeordneten Prismen, das Rh-Salz in nadelförmigen, schwer löslichen Krystallen, das Ag-Salz kommt in Form eines schwer löslichen, undeutlich krystallinischen Niederschlages, das Ba-Salz als schwer lösliche würfelförmige Krystalle, das Pt-Salz in großen, an den Enden zugespitzten, in der Hitze löslichen Prismen, das Au-Salz bildet eine Gallerte, das Pb-Salz schwer lösliche Nadeln, das Bi-Salz in der Hitze lösliche, oft fiederförmig angeordnete, prismatische Krystalle, das UO_2-Salz gelbe, meist in kleinen Drusen vereinigte, schwer lösliche Krystalle.

Die Lösung der 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure in Wasser färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid blutrot.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid,
$OH.C_9H_5N.CO.Cl$

50 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 320°) und 250 ccm Thionylchlorid werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die gesamte Flüssigkeit abdestilliert, der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe so lange evakuiert, bis der Geruch nach Thionylchlorid verschwunden ist, der orangegefärbte Krystallkuchen feinst gepulvert, in der Reibschale mit viel trockenem, alkoholfreiem Äther und Benzol gewaschen, trocken gesaugt und im Vakuum über festem Kali getrocknet. Die auf diese Weise erlangte Substanz wiegt 56 g und schmilzt unter Zersetzung bei 158°.

0,1074 g Subst.: 5,1 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{10}H_6O_2NCl$ Ber. 5,2 ccm

Das Säurechlorid ist fast unlöslich in Äther, Benzol, Xylol, Chlorbenzol und Petroläther.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-amid,
$OH.C_9H_5N.CO.NH_2$

1,5 g Säurechlorid (Schmp. 158°) werden in einer kaltgehaltenen Reibschale mit 20 ccm konz., auf −8° abgekühltem Ammoniak rasch verrieben, die entstehende grüne, klebrige

Masse sofort mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem alkalischen Filtrat werden durch Ansäuern desselben mit Essigsäure 0,4 g bei 320° unter Zersetzung schmelzende 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgewonnen. Portionsweises Auskochen des Reaktionsproduktes mit etwa 30 ccm absolutem Alkohol und geringes Einengen des Filtrats liefert gelbe, undeutlich ausgebildete Krystalle, die nach Trocknen bei 100° 1,1 g wiegen und unter vorangehender Braunfärbung bei 262—264° unscharf schmelzen. Umkrystallisation aus 10 ccm Methylalkohol ergibt weiße lanzettförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt nach vorangehender Braunfärbung scharf bei 264° liegt.

0,1005 g Subst.: 13,2 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{10}H_8O_2N_2$ Ber. N 14,9 Gef. N 14,65

Das Amid ist leicht löslich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, schwer in Äther, Chloroform und Xylol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat erzeugen in der salzsauren Lösung dieser Base undeutlich ausgeprägte, leicht lösliche Niederschläge, Kaliumferrocyanid eine schwer lösliche Fällung. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivats Abscheidung eines Öles, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Das Pikrat kommt aus Alkohol in prismatischen Krystallen.

6-Oxy-chinolyl-diäthyl-amid,
$OH.C_9H_5N.CO.N:(C_2H_5)_2$

2 g Säure-chlorid (Schmp. 158°) werden, in 20 ccm trockenem Benzol aufgeschlämmt, mit 0,9 g wasserfreiem Diäthylamin unter Rückflußkühlung 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird der größte Teil der Flüssigkeit abdestilliert, der Rest im Kolben zur Trockne gebracht, der grüne, krystallinische Rückstand mit etwa 50 ccm Wasser versetzt und dieses verdampft. Das nun erlangte Produkt wird mit 20 ccm n/10-Sodalösung verrieben, auf einem Filter gesammelt, chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem alkalischen Filtrat werden durch Ansäuern mit Essigsäure 0,1 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgewonnen. Lösen der Substanz in Äther, Filtration dieser Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle und Ab-

destillieren des größten Teiles des Äthers liefert 1,2 g gelber, stark glänzender, prismatischer Krystalle vom Schmp. 110°. Umkrystallisation aus 10 ccm Methylalkohol ergibt weiße, bei 119° schmelzende Krystalle. Nachfolgende Umkrystallisation aus 10 ccm 70 prozent. Äthylalkohol ergibt kleine, meist zu Drusen vereinigte Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2111 g Subst.: 21,8 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 11,48 Gef. N 11,51

Das Diäthyl-amid löst sich bei Zimmertemperatur in Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, etwas schwerer in Methylalkohol, sehr schwer in Petroläther und Wasser.

Das Chlorhydrat und Sulfat sind leicht löslich, das Nitrat bildet würfelförmige, leicht lösliche Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base kleine, oft zu Drusen vereinigte Nadeln, die sich in der Hitze lösen, Kaliumchromat fiederförmig angeordnete, leicht lösliche Krystalle, Kaliumferrocyanid einen schwer löslichen, undeutlich ausgeprägten Niederschlag. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz eine braune, amorphe Abscheidung. Das Pikrat kommt nach längerem Stehen aus Alkohol in prismatischen Nadeln.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester, $OH.C_9H_5N.COO.CH_2.CH_2.Cl$

30 g Säurechlorid (Schmp. 158°) und 30 g β-Chloräthylalkohol werden am Steigrohr 8 Stunden — d. i. bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung — auf 110—112° erhitzt. Dann wird die braune, dicke Flüssigkeit in 50 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit 2 n/1-Sodalösung alkalisch gemacht. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der gelbe Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 26 g. Schmp.: 140°. Aus dem alkalischen Filtrat werden durch Ansäuern desselben mit Essigsäure 2 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgewonnen. Umkrystallisation aus 200 ccm 70 proz. Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle erhöht den Schmp. auf 150°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 1000 ccm Chlorbenzol liefert weiße, oft zu sternchenförmigen Drusen vereinigte, gleichfalls bei 150° schmelzende Krystalle.

0,2534 g Subst.: 12,6 ccm N (18°, 736 mm). — 0,2223 g Subst.: 0,1288 g AgCl.

$C_{12}H_{10}O_3NCl$	Ber. N 5,57	Cl 14,1
	Gef. „ 5,52	„ 14,3

Der β-Chlor-äthylester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Essigester und Äther, in der Hitze in Chlorbenzol, schwerer in Benzol, Toluol und Xylol.

6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure,

$C_2H_5O.C_9H_5N.COOH$

5 g des später beschriebenen 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylesters (Schmp. 185,5°), 1,3 g Kaliumhydroxyd, 50 ccm absoluter Alkohol und 4 g Jodäthyl werden unter Rückflußkühlung 20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 100 ccm Eiswasser gegossen, Soda zugefügt, viermal mit je 50 ccm Äther — d. i. bis zur Farblosigkeit desselben — ausgeschüttelt, die ätherischen, violettgefärbten Auszüge 24 Stunden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert.

Der rotgefärbte, ölige Rückstand wird mit 30 ccm 30 proz. alkoholischer Kalilauge unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf ein Teil des Alkohols abdestilliert, die Lösung mit 50 ccm Wasser verdünnt, aufgekocht und heiß filtriert. Das gelbe Filtrat wird auf $^1/_2$ eingeengt und unter Kühlung mit konz. Essigsäure schwach angesäuert. Nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank wird der aus kleinen Nadeln bestehende Niederschlag neutral gewaschen und erst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° gewichtskonstant getrocknet. Die Menge beträgt dann 4,1 g. Die Substanz schmilzt scharf bei 277°. Lösen in n/1-Sodalösung, Zugabe von ein wenig Tierkohle, Filtration und Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure ergibt ein bei 278° schmelzendes Produkt. Umkrystallisation der so erhaltenen 3,9 g aus 450 ccm n-Propylalkohol liefert schwach gelbgefärbte Nadeln vom Schmp. 278°. Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure ergibt 255—260°.

0,3015 g Subst.: 17,8 ccm N (21°, 737 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N$ Ber. N 6,45 Gef. N 6,47

0,2001 g Subst.: 9,3 ccm n/10-KOH. Ber. 9,25 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Eisessig, in der Hitze in n-Propylalkohol, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, fast nicht in Äther, Benzol, Xylol und Chlorbenzol.

Die in Frage stehende Säure ist in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bei Zimmertemperatur löslich, schwer in Essigsäure.

Li-, Mg-, Mn-, Co-, Rb-, Sr-Salz sind in Wasser sehr leicht löslich, das Be-Salz krystallisiert in langen, meist zu Büscheln vereinigten, in der Hitze löslichen, das Al-Salz in kleinen, in Drusen angeordneten Nadeln, das Ca-Salz in schwer löslichen, langen, feinen Krystallen, das V-Salz bildet einen undeutlichen krystallinischen Niederschlag, der sich in der Hitze leicht löst, das Cr-Salz kleine prismatische, sehr leicht lösliche, das Fe-Salz große prismatische, schwer lösliche Krystalle. Das Ni-Salz besteht in einer, in der Hitze etwas löslichen, gallertigen Fällung. Das Cu-Salz stellt blaue, oft zu Drusen vereinigte, schwer lösliche Prismen dar, das Zn-Salz einen undeutlich krystallisierten, schwer löslichen Niederschlag, das Zr-Salz schwer lösliche, oft in Büscheln vereinigte Nadeln. Die undeutlich ausgebildeten Krystalle des Ag- und Cd-Salzes sind sehr schwer löslich. Das Ba-Salz ist amorph und in der Hitze löslich, das Ce-Salz eine schwer lösliche, gallertige Fällung, das Pt-Salz erscheint in Form schwer löslicher, strahlig angeordneter haarförmiger Nadeln, das Au-, Hg- und Pb-Salz sind undeutlich krystallisierte Niederschläge, das Bi-Salz kommt in, in der Hitze etwas löslichen, prismatischen Krystallen, das UO_2-Salz in schwach gelbgefärbten, meist zu kugeligen Drusen vereinigten, schwer löslichen Nadeln.

6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester, $C_2H_5O.C_9H_5N.COO.CH_3$

1 g 6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 278°), 1,6 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 20 ccm absoluter Methylalkohol werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit werden 12 ccm Alkohol abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 40 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit 10prozent. Sodalösung alkalisch gemacht. Es fällt ein gelbgefärbter, aus zu Drusen vereinigten Nadeln bestehender Niederschlag aus, der nach 12stündigem Verweilen im Kühlschrank sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure ge-

trocknet wird. Die Menge beträgt dann 1,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 54°. Umkrystallisation aus etwa 60 ccm Äther unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle erhöht den Schmelzpunkt auf 58°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm 70 prozent. Alkohol liefert gelbe Krystalle, die gleichfalls bei 58° schmelzen.

0,3132 g Subst.: 17,2 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,06 Gef. N 6,09

Der Methylester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol, fast nicht in Petroläther.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag

Chinolinderivate, XV

6-Oxy-4-amino-chinolin

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 4. September 1930)

Die oben genannte Verbindung wurde als Ausgangsstoff benötigt. Mit Rücksicht auf die vor kurzem beschriebene Darstellung des 6-Methoxy-4-amino-chinolins[1]) erfolgte die Bereitung des 6-Oxy-4-amino-chinolins zunächst analog. — Die Verätherung des Hydroxyls einzelner bei diesem Abbau erlangter Produkte mit geeignet erscheinenden Resten ist in Arbeit.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Emil Andraschko**)

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester, $OH.C_9H_5N.COO.CH_3$

40 g nach H. John[2]) gewonnene 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 320°) werden mit 64 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) übergossen, nach erfolgter Lösung 400 ccm absoluter Methylalkohol zugegeben und die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit unter Rückflußkühlung 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird die Hälfte des Alkohols abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 500 ccm Eiswasser gebracht und unter starker Kühlung mit konz. Sodalösung alkalisiert. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der schwach gelb gefärbte Niederschlag sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die

[1]) H. John, dies. Journ. [2] **128**, 188 (1930).
[2]) Dies. Journ. [2] **128**, 194 (1930).

Menge beträgt 40 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°. Umkrystallisation aus 200 ccm Methylalkohol liefert weiße, lange Nadeln, die bei 212° schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus 200 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1022 g Subst.: 6,5 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{11}H_9O_3N$ Ber. N 6,9 Gef. N 7,08

Der Methylester löst sich bei Zimmertemperatur in Chloroform und Essigester, in der Hitze in Methyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, schwerer in Äther, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Petroläther.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester, $OH.C_9H_5N.COO.C_2H_5$

40 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure werden in 67,2 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst, dieser Lösung 400 ccm absoluter Alkohol zugefügt und die braungefärbte Flüssigkeit unter Rückflußkühlung 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann werden $^2/_3$ des Alkohols abdestilliert, in 300 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit fester Soda alkalisiert. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er wiegt dann 34,8 g und schmilzt bei 182°. Durch Einengen der alkalischen Mutterlauge auf die Hälfte, Filtration und Ansäuern mit Essigsäure werden 6 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgewonnen. Umkrystallisation der 34,8 g aus 700 ccm Alkohol ergibt lange, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 185,5° liegt. Nochmalige Umkrystallisation aus Alkohol und nachfolgend aus 350 ccm n-Propyl-alkohol führt keine Erhöhung des Schmelzpunktes herbei.

0,0958 g Subst.: 5,6 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N$ Ber. N 6,45 Gef. N 6,52

Der Äthylester löst sich leicht in Methyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Essigester und Aceton, schwerer in Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform, fast nicht in Petroläther.

Die Lösungen dieses Esters in den genannten Alkoholen sind gelb gefärbt, die in den Kohlenwasserstoffen farblos. Die ätherische Lösung zeigt eine schwach bläuliche Fluorescenz.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester, $OH.C_9H_5N.COO.CH_2.CH_2.CH_3$

1,5 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid[1]) vom Zersetzungsp. 158° und 20 ccm absoluter n-Propylalkohol werden auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Chlorids erwärmt, 10 ccm Alkohol abdestilliert, der Inhalt des Kolbens filtriert, das Filtrat in 20 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit konz. Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Die entstehende weiße, flockige Fällung wird nach 12 Stunden chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus der filtrierten, alkalischen Mutterlauge werden durch Ansäuern mit Essigsäure 0,1 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgewonnen. Die schwach gelb gefärbte Substanz wiegt 1,4 g und schmilzt bei 128°. Umkrystallisation aus 30 ccm trockenem Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 130°, der durch nachfolgende Umkrystallisation des Produktes aus 50 ccm Äther keine Änderung erfährt.

0,3017 g Subst.: 16,1 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,06 Gef. N 5,96

Der n-Propylester löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther und Xylol, in der Hitze in Benzol und Toluol.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-i-propylester, $OH.C_9H_5N.COO.CH.(CH_3)_2$

1,5 g Säurechlorid (Zersetzungsp. 158°) und 20 ccm absoluter i-Propylalkohol werden wie vorstehend beschrieben erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Die bei 155° schmelzende Substanz wiegt nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 1,2 g. Aus der filtrierten alkalischen Mutterlauge werden durch Ansäuern mit Essigsäure 0,2 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückerhalten. Umkrystallisation

[1]) H. John, dies. Journ. [2] 128, 195 (1930).

aus 10 ccm 70 prozent. Alkohol liefert schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 157°. Nachfolgende zweimalige Umkrystallisation aus je 50 ccm trockenem Äther erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2778 g Subst.: 15,9 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,06 Gef. N 5,97

Der i-Propylester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol und Äther, schwer in Benzol und Toluol.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid, $OH.C_9H_5N.CO.NH.NH_2$

30 g Äthylester (Schmp. 185,5°), 9 g 100 prozent. Hydrazin-hydrat und 10 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit werden noch 1 g 100 prozent. Hydrazinhydrat und 5 ccm absoluter Alkohol hinzugegeben und weitere 2 Stunden wie früher erwärmt. Dann wird — nach Entfernung des Kühlers — der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe so lange evakuiert, bis der Alkohol vollständig abdestilliert und der Geruch des Hydrazins verschwunden ist. Das schwach gelb gefärbte, krystallinische Reaktionsprodukt wird, fein gepulvert, mit 2n/1-Sodalösung, hierauf mit Wasser, nachfolgend mit 30 ccm 50 prozent. Alkohol verrieben, hierbei jedesmal auf einem Filter gesammelt und nun mit etwa 30 ccm Alkohol und Äther gewaschen. Aus diesen Flüssigkeiten werden — nach längerem Stehen derselben in der Kälte — 0,9 g gelbe, bei 239° schmelzende Substanz und etwa 0,3 g unreiner Ester erhalten. Die Hauptmenge ist fast weiß und wiegt nach Trocknen bei 100° 27,3 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 244°. Extraktion mit Äther im Soxhletapparat liefert neben 0,2 g Ester ein vollkommen weißes, schmelzpunktkonstantes Produkt.

0,0987 g Subst.: 18 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{10}H_9O_2N_3$ Ber. N 20,7 Gef. N 20,42

Das Hydrazid löst sich in Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl und Amylalkohol, schwer in Äther, Aceton, Chloroform und Petroläther, fast nicht in Benzol, Toluol und Xylol, in der Hitze in Wasser, aus welchem es in langen, meist in Bündeln vereinigten Nadeln krystallisiert.

Das Chlorhydrat bildet schöne prismatische Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind, das Sulfat lange, leicht lösliche Krystalle, das Nitrat krystallisiert in kleinen, in der Hitze löslichen Prismen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag, Kaliumchromat eine Abscheidung kleiner, nadelförmiger, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigter Krystalle, Ferrocyankalium eine krystallinische Fällung, Platinchlorid kleine, wohlausgebildete, fiederförmig angeordnete, prismatische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung eines aus nadelförmigen, meist zu Büscheln vereinigten Krystallen bestehenden Niederschlages. Das Pikrat kommt aus Alkohol in Form von prismatischen Nadeln.

Iso-propyliden-(6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$$OH.C_9H_5N.CO.NH.N:C:(CH_3)_2$$

0,6 g Hydrazid (Schmp. 244°) und 10 ccm wasserfreies Aceton werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens zur Trockne gebracht. Der über 300° schmelzende, grau gefärbte Rückstand wiegt 0,7 g. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsstoff ergibt 275°. Umkrystallisation aus 20 ccm Methylalkohol liefert 0,65 g einer rein weißen Substanz, die bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

0,0911 g Subst.: 14,3 ccm N (22°, 737 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 17,29 Gef. N 17,13

Das Produkt löst sich in Essigester, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Xylol, schwerer in Methylalkohol, fast nicht in Äther.

Methyl-benzyliden-(6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$$OH.C_9H_5N.CO.NH.N:C(CH_3).C_6H_5$$

1 g Hydrazid, 0,5 g Acetophenon und 30 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit — innerhalb welcher keine merkliche Auflösung der festen Substanz beobachtet werden kann — wird das gelbliche Produkt auf einer Nutsche

gesammelt, trocken gesaugt, mit Äther so lange gewaschen, bis der Geruch des Acetophenons verschwunden ist, erst im Vakuum über Schwefelsäure und später bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt dann 1,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 274°. Umkrystallisation aus 150 ccm Alkohol liefert 1,1 g schöner, farbloser, an den Enden zugespitzter Nadeln, die bei 276° schmelzen.

0,1257 g Subst.: 15,3 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 13,78 Gef. N 13,53

Die Verbindung löst sich bei Zimmertemperatur in Essigester, n-Propyl-, Amylalkohol, in Methyl- und Äthyalkohol in der Hitze, schwer in Benzol, Xylol, Pseudo-Cumol, fast nicht in Äther und Petroläther.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-azid, $OH.C_9H_5N.CO.N_3$

40 g Hydrazid werden in 300 ccm 2 n/1-Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung auf −12° abgekühlt. Dann werden unter lebhaftem Rühren 300 ccm 2 n/1-eisgekühlte Natriumnitritlösung innerhalb einer Stunde zugetropft, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur −10° nicht übersteigt. Es scheidet sich ein gelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der auf einer kaltgehaltenen Nutsche gesammelt, mit 500 ccm Eiswasser gewaschen, stark abgepreßt und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Nach 48 Stunden bildet das Produkt ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver, dessen Gewicht 35 g beträgt, welches sich bei 115° zersetzt und in Petroläther fast unlöslich ist.

6-Oxy-4-chinolyl-urethan, $OH.C_9H_5N.NH.COO.C_2H_5$

28 g trockenes Azid werden mit 250 ccm absolutem Alkohol unter Rückflußkühlung 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann $^3/_4$ des Alkohols abdestilliert und der Inhalt des Kolbens nach Zusatz von ein wenig Tierkohle heiß filtriert. Nach 12stündigem Stehen im Kühlschrank werden die ausgeschiedenen, braungefärbten, hexagonalen Platten auf einem Filter gesammelt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über

Schwefelsäure getrocknet. Die Menge beträgt 26,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 231°. Diese Substanz wird in 200 ccm 2 n/1-Salzsäure gelöst und die Lösung heiß filtriert. Beim Erkalten fallen schöne lange, an den Enden zugespitzte Prismen aus, die nach längerem Stehen im Eisschrank trocken gesaugt und mit Äther gewaschen werden. Umkrystallisation aus 50 ccm Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle liefert 27,5 g weißer Krystallnadeln, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt. Das Produkt wird in 250 ccm Wasser gelöst, die Lösung heiß filtriert und das klare, gelbe Filtrat mit Ammoniak möglichst schwach alkalisch gemacht. Es entsteht ein weiße Fällung, welche bei längerem Kochen der Flüssigkeit — bis der Geruch nach Ammoniak fast verschwunden ist — ein körniges Pulver prismatischer Krystalle bildet, das nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank abgesaugt und erst im Vakuum, hierauf bei 100° getrocknet wird. Gewicht: 25 g. Schmp. 236° unter Zersetzung.

0,2105 g Subst.: 23,3 ccm N (22°, 738 mm).

$C_{12}H_{12}O_3N_2$ Ber. N 12,08 Gef. N 12,1

Das Urethan löst sich leicht bei Zimmertemperatur in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, in der Hitze etwas in Chlorbenzol, schwer in Äther, Essigester, Chloroform, Benzol und Xylol.

6-Oxy-4-chinolyl-i-cyansäureester, $OH.C_9H_5N.N:CO$

1,6 g Azid werden mit 20 ccm trockenem Benzol unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird der braune, im Kolben vorhandene Krystallbrei auf einer Nutsche gesammelt, trocken gesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge dieser bei 172° unter Zersetzung schmelzenden Substanz beträgt 1,5 g. Umkrystallisation aus 10 ccm Methylalkohol ergibt 1,4 g eines hellbraun gefärbten Produktes vom Schmp. 178°, der sich durch nochmalige Umkrystallisation nicht erhöht.

0,2003 g Subst.: 27,6 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{10}H_6O_2N_2$ Ber. N 15,06 Gef. N 15,18

Das Isocyanat löst sich bei Zimmertemperatur in Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, in der Hitze in Methylalkohol, schwer in Äther, Benzol, Xylol und Chlorbenzol.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den 6-Oxy-4-chinolyl-i-cyansäureester

0,6 g 6-Oxy-4-chinolyl-i-cyansäureester (Schmelzpunkt 178°) werden mit 40 ccm 30 prozent. alkoholischer Kalilauge unter Rückflußkühlung 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die braungefärbte Flüssigkeit zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert und unter Kühlung mit n/10-Essigsäure angesäuert. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag abgesaugt und zunächst im Vakuum getrocknet. Gewicht: 0,4 g. Schmp. 260°. Umkrystallisation aus 20 ccm Wasser liefert feine, hellgelbe Nadeln, die nach Trocknen bei 110° bei 264° schmelzen.

Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit 6-Oxy-4-amino-chinolin läßt keine Depression beobachten. Die Löslichkeit des Reaktionsproduktes stimmt mit der eben genannten Base überein. Die Analyse bestätigt, daß diese unter den angewandten Bedingungen aus dem in Frage stehender Ester gebildet wird.

0,0944 g Subst.: 14,6 ccm N (19°, 745 mm).

$C_9H_8ON_2$ Ber. N 17,51 Gef. N 17,2

N,N'-Bis-(6-oxy-4-chinolyl)-harnstoff, $(OH.C_9H_5N.NH)_2.CO$

3 g Azid werden mit 300 ccm Wasser unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird die braungefärbte Lösung mit ein wenig Tierkohle versetzt, heiß filtriert, das klare Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der braune Rückstand 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt und hierauf in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach Filtration dieser Lösung werden 10 ccm Alkohol abdestilliert. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, prismatische Krystalle aus, die nach 12stündigem Stehen im Kühlschrank auf einem Filter gesammelt und mit Äther gewaschen

werden. Die Menge derselben beträgt nach Trocknen bei 100° 1,8 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 245° unter Zersetzung. Umkrystallisation aus 15 ccm Methylalkohol, nachfolgend aus 10 ccm Alkohol, liefert ein schwach gelbgefärbtes, bei 253° schmelzendes Produkt.

0,1020 g Subst.: 14,6 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{19}H_{14}O_3N_4$ Ber. N 16,2 Gef. N 15,94

Der Harnstoff löst sich leicht in Wasser und Essigester, in der Hitze in Methyl-, Äthyl-, i-Propylalkohol, sehr schwer in Äther, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat bildet kurze, oft zu sternchenförmigen Drusen vereinigte Nadeln, die in der Hitze leicht löslich sind. Das Sulfat krystallisiert in leicht löslichen, langen, meist strahlig angeordneten Nadeln, das Nitrat in leicht löslichen, hexagonalen Platten.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base lange, leicht lösliche, meist zu Büscheln vereinigte, Kaliumchromat kurze, oft in Drusen angeordnete, in der Hitze leicht lösliche Nadeln, Kaliumferrocyanid zu Sternchen vereinigte, in der Hitze lösliche Krystalle. Jod-Jodkalium bildet in der schwefelsauren Lösung dieser Substanz einen Niederschlag, der aus haarförmigen Krystallen besteht. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich und kommt aus diesem nach längerem Stehen in schön ausgebildeten, rhombischen Krystallen.

Kalte konz. Schwefelsäure löst den N,N′-Bis-(6-oxy-chinolyl)-harnstoff mit hellbrauner Farbe, die auf Zusatz von Natriumnitrit in Carmoisinrot, durch verdünnte Salpetersäure in Hellrot übergeht.

6-Oxy-4-amino-chinolin,

$OH.C_9H_5N.NH_2$

10 g 6-Oxy-4-chinolyl-urethan (Schmp. 236°) und 80 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf dem Drahtnetz zum schwachen Sieden erhitzt. Nach einstündigem Erwärmen tritt Lösung ein. 9 Stunden später wird die schwachgelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der bei 274° schmelzende, schwach gelbgefärbte, krystallinische Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit etwas Tierkohle versetzt, heiß filtriert und stark abgekühlt. Auf Zugabe von festem Natriumacetat fällt ein weißer Niederschlag aus, der aus gut ausgebildeten, an den Enden

zugespitzten Nadeln besteht. Nach 12 stündigem Verweilen im Eisschrank wird diese Substanz auf einer Nutsche gesammelt. Sie schmilzt — bei 255° schwarz werdend — bei 260° unter Zersetzung. Umkrystallisation aus 30 ccm Wasser liefert schöne, weiße Krystalldrusen, die mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Menge derselben beträgt dann 5,9 g. Der Schmelzpunkt liegt unter vorangehender Braunfärbung der Probe bei 264°. Nochmalige Umkrystallisation aus 25 ccm Wasser erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1102 g Subst.: 17,1 ccm N (20°, 746 mm).

$C_9H_8ON_2$ Ber. N 17,51 Gef. N 17,32

Das 6-Oxy-4-amino-chinolin löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser bis 2%, leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwerer in Essigester, Benzol, Toluol, fast nicht in Äther, Chloroform und Petroläther.

Das Chlorhydrat ist in der Hitze leicht löslich und kommt aus Wasser in langen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das Sulfat ist leicht löslich und erscheint in Form von gut ausgebildeten prismatischen Krystallen, das Nitrat in oft strahlig angeordneten Nadeln.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base in der Hitze lösliche, meist zu Drusen vereinigte, prismatische Krystalle, Kaliumchromat auch nach längerem Stehen keine Fällung, Kaliumferrocyanid kleine, oft zu Drusen angeordnete, nadelförmige Krystalle, Platinchlorid einen in der Hitze löslichen Niederschlag, der aus prismatischen Nadeln besteht. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung langer, nadelförmiger Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, haarfeinen Nadeln.

Die Lösung des 6-Oxy-4-amino-chinolins in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelbgefärbt und zeigt eine gelbblaue Fluorescenz. Auf Zusatz von Natriumnitrit wird diese Lösung carminrot, durch verdünnte Salpetersäure kirschrot.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag

Chinolinderivate, XVI

6-substituierte 4-Halogen-chinoline

Von **H. John**

(Eingegangen am 4. September 1930)

Das 6-Methoxy-4-chlor-chinolin wurde bereits von Fr. Hirsch[1]) beschrieben. — Im Nachfolgenden sei die Gewinnung des 6-Methoxy-4-brom-chinolins, des 6-Methoxy-4-jod-chinolins, des 6-Oxy-4-chlor-chinolins, des 6-Oxy-4-brom-chinolins und des 6-Oxy-4-jod-chinolins mitgeteilt, die als Ausgangsstoffe benötigt wurden.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Emil Andraschko**)

6-Oxy-4-chlor-chinolin,
$OH.C_9H_5N.Cl$

20 g nach H. John[2]) gewonnenes, fein gepulvertes 6-Oxy-4-amino-chinolin (Schmp. 264°) werden in 900 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) gelöst, die farblose Lösung auf −5° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren eine frisch bereitete, eiskalte Lösung von 15 g 90 prozent. Kaliumnitrit (E. Merck) in 500 ccm Wasser innerhalb einer Stunde zutropfen gelassen und hierbei die Temperatur stets auf −5° gehalten. Dann wird — gleichfalls bei −5° — die dunkelrote Flüssigkeit noch 20 Minuten weiter gerührt und hierauf die Kältemischung entfernt. Bei langsamem Ansteigen der Temperatur auf 3° und Rühren tritt Gasentwicklung und Abscheidung lanzettförmiger, meist zu Drusen vereinigter Krystalle ein. Nachdem Zimmer-

[1]) Monatsh. **17**, 329 (1896).
[2]) Dies. Journ. [2] **128**, 209 (1930).

temperatur erreicht ist, wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, diese Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das schwach braun gefärbte Filtrat unter Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Die dadurch ausfallenden Krystalle werden nach 12stündigem Stehen im Eisschrank auf einer Nutsche gesammelt, chlorfrei und neutral gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Die Menge der bei 203° schmelzenden Substanz beträgt 18 g. Umkrystallisation aus 150 ccm 70prozent. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 209°. Nachfolgende Umkrystallisation aus etwa 500 ccm trockenem Äther liefert lange, weiße Nadeln vom Schmp. 210°.

0,2793 g Subst.: 19,4 ccm N (19°, 741 mm). — 0,1937 g Subst.: 0,1536 g AgCl.

C_9H_6ONCl	Ber. N 7,8	Cl 19,75
	Gef. „ 7,71	„ 19,6

Die Substanz löst sich in Äther, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol und Xylol.

Das Chlorhydrat bildet lanzettförmige, in der Hitze leicht lösliche Krystalle, das Sulfat ist sehr leicht löslich, das in der Hitze lösliche Nitrat erscheint in haarförmigen, meist strahlig angeordneten Krystallen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Substanz einen leicht löslichen Niederschlag, der aus prismatischen Krystallen besteht, Kaliumchromat schöne Prismen, Kaliumferrocyanid rhombische Platten, die in der Hitze löslich sind. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Base eine undeutlich krystallinische Fällung. Das Pikrat kommt in kurzen, zu Drusen vereinigten, in Alkohol leicht löslichen Nadeln.

6-Oxy-4-brom-chinolin,

$OH.C_9H_5N.Br$

20 g 6-Oxy-4-amino-chinolin (Schmp. 264°) werden in 500 ccm 75prozent. Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf −12° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren innerhalb einer Stunde eine eisgekühlte Lösung von 12 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser zutropfen gelassen und hierbei darauf geachtet, daß die Temperatur −12° nicht übersteigt. Bereits durch den ersten Tropfen Natriumnitrit wird die Lösung dunkel-

rot, bei weiterem Zusatz entsteht ein rotgefärbter Krystallbrei. Dann wird — ebenfalls bei −12° — noch 20 Minuten gerührt, hierauf tropfenweise eine gut gekühlte Lösung von 20 g Kaliumbromid in 200 ccm Wasser und gleichzeitig in kleinen Portionen 5 g feinste Kupferbronze unter ununterbrochenem Rühren zugesetzt. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wird auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, die Flüssigkeit eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, 10 Min. auf dem Drahtnetz gekocht, mit 1000 ccm Wasser verdünnt, filtriert, das braun gefärbte Filtrat unter starker Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Der braune, aus feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln bestehende Niederschlag wird gepulvert, mit ammoniakhaltigem Wasser kupferfrei, mit Wasser neutral gewaschen und zunächst 12 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Dieses bei 223° unter Zersetzung schmelzende Produkt wiegt 19 g. Umkrystallisation aus 300 ccm Methylalkohol und nachfolgende Umkrystallisation aus trockenem Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 253°. Nochmalige Umkrystallisation aus 200 ccm 70 proz. Alkohol liefert schwach gelb gefärbte Nadeln, die gleichfalls bei 253° schmelzen.

0,2576 g Subst.: 14,1 ccm N (18°, 742 mm). — 0,2727 g Subst.: 0,2280 g AgBr.

C_9H_6ONBr	Ber. N	6,25	Br	35,68
	Gef. „	6,11	„	35,57

Die Substanz löst sich leicht in Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Aceton, in der Hitze in Methylalkohol, schwer in Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat bildet feine, zu Büscheln vereinigte haarförmige Krystalle. Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base in der Hitze leicht lösliche Krystalle, Kaliumchromat kleine, zu Drusen vereinigte Prismen, Kaliumferrocyanid einen undeutlich krystallinischen, leicht löslichen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung eines braunen Öles, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Das Pikrat bildet lange, feine Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind.

6-Methoxy-4-brom-chinolin,
$CH_3O.C_9H_5N.Br$

4 g nach H. John[1]) gewonnenes 6-Methoxy-4-amino-chinolin (Schmp. 120°) werden in 120 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst, in die stark blau fluorescierende, auf −10° abgekühlte Lösung wie früher 2,4 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser innerhalb 30 Minuten bei −10° zugetropft, 20 Minuten weiter gerührt und dann in der hier schon beschriebenen Weise 3,6 g Kaliumbromid in 20 ccm Wasser und 1,2 g feinste Kupferbronze zugesetzt. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wird auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten in 100 ccm Eiswasser gegossen, filtriert und unter Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Nach 24 stündigem Verweilen im Eisschrank wird der gelbgrüne, körnige Niederschlag kupferfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er wiegt dann 3,4 g und schmilzt bei 81°. Umkrystallisation aus 300 ccm trockenem Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 106°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 60 ccm 70 prozent. Alkohol liefert lange, weiße, haarförmige Krystalle, die gleichfalls bei 106° schmelzen.

0,1637 g Subst.: 8,8 ccm N (23°, 752 mm). — 0,2755 g Subst.: 0,2183 g AgBr.

$C_{10}H_8ONBr$	Ber. N 5,88	Br 33,58
	Gef. „ 5,96	„ 33,72

Die Verbindung löst sich in Äther, leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, schwer in Petroläther.

Das Chlorhydrat bildet feine, meist in dünnen Büscheln angeordnete Nadeln, die in der Hitze sehr leicht löslich sind. Sulfat und Nitrat erscheinen in Form kleiner, leicht löslicher Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base, in der Hitze leicht lösliche, kurze, nadelförmige Krystalle, die meist zu dichten, kugeligen Aggregaten vereinigt sind, Kaliumchromat einen gelben, leicht löslichen Niederschlag, der aus prismatischen Krystallen besteht, Kaliumferrocyanid eine undeutliche, schwer lösliche Fällung,

[1]) Dies. Journ. [2] 128, 188 (1930).

Platinchlorid schöne, oft sternchenförmig angeordnete, leicht lösliche Nadeln. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieser Verbindung Abscheidung eines braunen Öles, das nach einiger Zeit zu dunklen, nadelförmigen Krystallen erstarrt. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, an den Enden zugespitzten Nadeln, die bei 180° schmelzen.

6-Oxy-4-jod-chinolin,

$OH.C_9H_5N.J$

20 g fein gepulvertes 6-Oxy-4-amino-chinolin (Schmelzpunkt 264°) werden in 500 ccm 1:4 verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf −12° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren eine eiskalte Lösung von 12 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser innerhalb einer Stunde zutropfen gelassen und hierbei die Temperatur stets auf −12° gehalten. Es tritt Rotfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung rötlich gefärbter Krystalle ein. Dann wird bei −12° noch 20 Minuten weiter gerührt und nun tropfenweise eine Lösung von 20 g Kaliumjodid in 100 ccm Wasser und gleichzeitig in kleinen Portionen 5 g feinste Kupferbronze unter ununterbrochenem Rühren zugesetzt. Nach einstündigem Stehen in Eis wird allmählich auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen und hierauf 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die braungefärbte Lösung mit 1000 ccm Wasser verdünnt, filtriert und unter guter Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wird der dunkelbraune Niederschlag kupferfrei und neutral gewaschen, in 500 ccm n/10-Salzsäure gelöst, die Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle heiß filtriert und unter Kühlung mit konz. Ammoniak im Überschuß versetzt. Die auf diese Weise erlangte, rötlich gefärbte Fällung wird wie früher gewaschen und zunächst auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Diese bei 200° sinternde und sich dunkel färbende Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 260° und wiegt 20 g. Umkrystallisation aus 150 ccm Methylalkohol, nachfolgend aus 500 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 280°. Dieses Produkt wird in 100 ccm 2n/1-Salzsäure gelöst, die Lösung heiß filtriert und stark abgekühlt. Die dadurch ausfallenden, schwach gelbgefärbten Nadeln werden in ein wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit Ammoniak alkalisch

gemacht und der weiße krystallinische Niederschlag nach 12stündigem Stehen in Eis wie früher gereinigt. Diese Substanz schmilzt unter vorangehender Braunfärbung bei 283°. Umkrystallisation aus Äther liefert rein weiße Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2987 g Subst.: 13,7 ccm N (19°, 737 mm). — 0,3114 g Subst.: 0,2679 g AgJ.

C_9H_6ONJ	Ber. N 5,17	J 46,83
	Gef. „ 5,07	„ 46,49

Die Verbindung löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Aceton, in der Hitze in Benzol, Toluol, schwer in Chloroform.

Das Chlorhydrat bildet lanzettförmige, in der Hitze lösliche Krystalle, das Sulfat leicht lösliche, prismatische Nadeln, das Nitrat in der Hitze lösliche, an den Enden zugespitzte, prismatische Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln, Kaliumchromat kurze, schwer lösliche, prismatische Krystalle, Kaliumferrocyanid lange prismatische, schwer lösliche Nadeln. Jod-Jodkalium fällt in der schwefelsauren Lösung dieser Verbindung ein Öl, das nach längerem Stehen zu kleinen, prismatischen Krystallen erstarrt. Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen, nadelförmigen Krystallen.

6-Methoxy-4-jod-chinolin,

$CH_3O.C_9H_5N.J$

4 g 6-Methoxy-4-amino-chinolin (Schmp. 120°) werden in 120 ccm 50prozent. Schwefelsäure gelöst und dieser auf −10° abgekühlten Lösung wie vorstehend angegeben, 2,4 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser, 4 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser und 1 g feinste Kupferbronze zugefügt. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wird auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten in 200 ccm Eiswasser gegossen, filtriert und unter starker Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Nach 12stündigem Verweilen im Eisschrank wird das braune Produkt kupferfrei und neutral gewaschen, auf Ton getrocknet und in 10 Teilen Äther und 1 Teil Alkohol gelöst. Beim Einengen der filtrierten

Lösung scheiden sich 3,4 g schwachbrauner Krystalle ab, die bei 84° schmelzen. Umkrystallisation aus 30 ccm 70 prozent. Alkohol ergibt weiße Nadeln vom Schmp. 84°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 300 ccm Äther erhöht denselben auf 85°.

0,1477 g Subst.: 6,5 ccm N (20°, 737 mm). — 0,1012 g Subst.: 0,0826 g AgJ.

$C_{10}H_8ONJ$	Ber. N	4,91	J	44,53
	Gef. „	4,85	„	44,11

Die Base löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base leicht lösliche, prismatische, Kaliumchromat kleine, meist in Drusen angeordnete, Kaliumferrocyanid undeutlich ausgebildete, schwer lösliche, Platinchlorid oft fiederförmig vereinigte, leicht lösliche Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung eines undeutlich, krystallinischen Niederschlages. Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen Nadeln, die nach 2 maliger Umkrystallisation aus dem genannten Lösungsmittel bei 254—255° schmelzen.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag

Chinolinderivate, XVII

6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin, 6-Methoxy-4-mercapto-chinolin, 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 4. September 1930)

Das 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin wurde durch Erhitzen von 6-Methoxy-4-chlor-chinolin[1]) mit Hydrazinhydrat im offenen Gefäß gewonnen. 6-Methoxy-4-brom-chinolin[2]) lieferte unter den gleichen Bedingungen eine weitaus geringere Ausbeute. — Die Darstellung des 6-Methoxy-4-mercapto-chinolins erfolgte nach dem von O. Fischer[3]) zuerst beschriebenen Verfahren. Die der 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure nach E. Besthorn und B. Geisselbrecht.[4])

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Emil Andraschko**)

6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin,
$CH_3O.C_9H_5N.NH.NH_2$

4 g unter geringer Abänderung der Methode von Fr. Hirsch[5]) gewonnenes 6-Methoxy-4-chlor-chinolin (Schmp. 76,5°) und 4 g 100 prozent. Hydrazin-Hydrat werden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzem Erwärmen tritt Lösung ein, 3 Stunden später beginnt die Abscheidung von Krystallen. 5 Stunden

---

[1]) Fr. Hirsch, Monatsh. **17**, 329 (1896).
[2]) H. John, dies. Journ. [2] **128**, 214 (1930).
[3]) Ber. **32**, 1305 (1899).
[4]) Ber. **53**, 1017 (1920).
[5]) A. a. O.

darauf wird dem braunen, krystallinischen Inhalt des Kolbens etwa 30 ccm Wasser zugefügt, 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen, die ausgeschiedene Substanz chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Gewicht: 3,6 g. Schmp.: 118°. Auskochen mit Äther erhöht denselben auf 120°. Umkrystallisation dieses Produktes aus 160 ccm Benzol liefert farblose, plattenförmige Krystalle, die bei 154° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 30 ccm Methylalkohol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,0911 g Subst.: 18,3 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{10}H_{11}ON_3$ Ber. N 22,12 Gef. N 22,32

Die Substanz löst sich bei Zimmertemperatur in Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Essigester, Toluol und Chlorbenzol, in der Hitze in Methylalkohol und Benzol, fast nicht in Äther.

Das Chlorhydrat bildet nadelförmige, in der Hitze lösliche Krystalle. Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid und Kaliumferrocyanid erzeugen in der salzsauren Lösung dieser Base nach längerem Stehen keine Fällung, Kaliumchromat und Platinchlorid in der Hitze lösliche Niederschläge. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Ausscheidung langer, prismatischer Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol, in meist strahlig angeordneten langen, an den Enden zugespitzten Prismen.

Kondensation von 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin mit p-Tolyl-methylketon,

$CH_3O.C_9H_5N.NH.N:C.CH_3.C_6H_4.CH_3$

1 g 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin (Schmp. 154°), 0,8 g p-Tolyl-methylketon, gelöst in 20 ccm absolutem Alkohol, werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die schwach gelbgefärbte Flüssigkeit mit ein wenig Tierkohle versetzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen und Einengen des Filtrats scheiden sich kurze, feine, weiße Nadeln ab, die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Menge beträgt 1,4 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 103°. Umkrystallisation aus 50 ccm Äther erhöht ihn auf 105°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Toluol läßt keine Änderung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1204 g Subst.: 14,5 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{19}H_{19}ON_3$ Ber. N 13,73 Gef. N 13,54

Die Substanz löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, in der Hitze in Toluol und Chlorbenzol.

Chlorhydrat und Nitrat sind in der Hitze leicht löslich, das Sulfat bildet kurze, meist zu dichten Aggregaten vereinigte Prismen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base nach längerem Stehen meist strahlig angeordnete Nadeln, Kaliumchromat einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumferrocyanid keine Fällung. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der in Frage stehenden Verbindung eine amorph erscheinende Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen, haarförmigen Krystallen, die in der Hitze leicht löslich sind.

6-Methoxy-4-mercapto-chinolin,
$CH_3O.C_9H_5N.SH$

2 g 6-Methoxy-4-chlor-chinolin (Schmp. 76,5°), 1,6 g Kaliumhydrosulfid und 8 ccm absoluter Alkohol werden in einem Einschlußrohr 15 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird der hellrote Inhalt der Bombe mit wenig Wasser in eine Schale gespült und unter starker Kühlung mit 2 n/1-Essigsäure neutralisiert. Es fällt eine rote, klebrige Masse aus, die nach längerem Stehen in Eis erstarrt, mit Wasser bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet wird. Die Menge dieses Produktes beträgt 1,8 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°. Die Substanz wird in etwas mehr als der berechneten Menge 2 n/1-Kalilauge bei Zimmertemperatur gelöst, die Lösung filtriert und das gelbgefärbte Filtrat in der Kälte mit 2/n-1-Essigsäure schwach angesäuert. Der rote, aus prismatischen Nadeln bestehende Niederschlag wird nach 2 stündigem Verweilen im Kühlschrank neutral gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Schmp. 138°. Umkrystallisation aus 40 ccm absolutem Alkohol erhöht denselben auf 139°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 60 ccm Benzol läßt kein weiteres Ansteigen des Schmelzpunktes beobachten.

0,1114 g Subst.: 7,5 ccm N (20°, 737 mm). — 0,1752 g Subst.: 0,2126 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_9ONS$	Ber. N 7,33	S 16,79
	Gef. „ 7,42	„ 16,66

Die Verbindung löst sich leicht in Methylalkohol und Essigester, in der Hitze in Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Benzol und Toluol, fast nicht in Äther.

Das Chlorhydrat bildet lange, meist zu Rosetten vereinigte, schwer lösliche Nadeln, das Sulfat kleine, in der Hitze leicht lösliche, das Nitrat kurze, oft in Drusen angeordnete, schwer lösliche Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base einen Niederschlag gelber, schwer löslicher, prismatischer Krystalle, Kaliumchromat kleine, oft zu Drusen vereinigte Nadeln, Kaliumferrocyanid schwer lösliche, meist zu kugeligen Aggregaten angeordnete Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates eine undeutlich ausgeprägte Fällung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in, in diesem sehr schwer löslichen, langen, an den Enden zugespitzten, prismatischen Krystallen.

Die Lösung des 6-Methoxy-4-mercapto-chinolins in verdünnter Kalilauge scheidet bei längerem Stehen weiße Nadeln ab, die beim Erwärmen nicht mehr in Lösung gehen.

6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure,
$CH_3O.C_9H_5N.SO_2.OH$

2,4 g 6-Methoxy-4-chlor-chinolin (Schmp. 76,5°) und 6 g Natriumhydrosulfit, gelöst in 20 ccm Wasser, werden unter Rückflußkühlung 20—25 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird der Inhalt des Kolbens durch ein angefeuchtetes Filter filtriert, auf dem Wasserbade auf $^1/_2$ eingeengt, ein wenig Tierkohle zugesetzt, lauwarm filtriert und das Filtrat unter starker Kühlung mit n/1-Salzsäure kongosauer gemacht. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wird der gelbe krystallinische Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt. Er wiegt 1,9 g und schmilzt bei 284—289°. Dieses Produkt wird in der eben ausreichenden Menge n/1-Sodalösung gelöst und die Lösung nach Filtration mit n/1-Salzsäure neutralisiert. Es scheiden sich schwach gelbe Krystalle aus, die bei 292° unter Zersetzung schmelzen. Umkrystallisation aus 60 ccm absolutem Alkohol liefert kleine, meist sternchenförmig angeordnete, stark glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 292°.

0,1235 g Subst.: 6,5 ccm N (21°, 755 mm).
$C_{10}H_9O_4NS$ Ber. N 5,86 Gef. N 5,9
0,3116 g Subst.: 12,8 ccm n/10-KOH. Ber. 13,0 ccm.

Die Sulfosäure löst sich leicht in Methylalkohol und Essigester, in der Hitze in Wasser, Äthyl- und Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

In verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ist diese Sulfosäure sehr leicht löslich.

Li-, Be-, Al-, Cr-, Cu-, Zn-, Sr-, Ru-, Rb-, Cd-, Ce-, Pt-, Pb-, Th und UO_2-Salz sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Mg-Salz bildet an den Enden abgeschrägte Prismen, das Ca-Salz schöne, farblose, prismatische Krystalle, das Mn-Salz rechteckige Platten. Fe-, Co- und Ni-Salz erscheinen als undeutliche krystallinische Niederschläge. Das Ag-Salz krystallisiert in langen, schönen, meist zu Rosetten vereinigten Nadeln, das Hg-Salz in feinen, farblosen, nadelförmigen Krystallen. Auf Zusatz von Goldchlorid zu einer wäßrigen Lösung von 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosaurem Kalium entsteht eine klare gelbe Lösung, die nach einiger Zeit gallertig erstarrt.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag

Chinolinderivate, XVIII

Zur Kenntnis des Chitenins

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 4. September 1930)

Chitenin hat Zd. Skraup[1]) durch Oxydation von Chinin mit Kaliumpermanganat erhalten und acetyliert. R. Buchner[2]) stellte das Benzoyl-chitenin und durch Behandlung von Chitenin mit Alkohol und Salzsäuregas den Äthylester dar. Aus hier nicht zu erörternden Gründen erschien die Gewinnung weiterer Derivate erstrebenswert. Einige dieser Verbindungen seien im Nachfolgenden beschrieben.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Emil Andraschko**)

Chitenin-chlorid

5 g bei 110° getrocknetes Chitenin (Zersetzungsp. 286°) und 50 ccm Thionylchlorid werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die gesamte Flüssigkeit abdestilliert und der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe so lange evakuiert bis der Geruch von Thionylchlorid vollständig verschwunden ist. Die schwach braun gefärbte, klebrige Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Diese Substanz wird fein gepulvert, mit trockenem, alkoholfreiem Äther gewaschen und im Vakuum über festem Kali getrocknet. Ge-

---

[1]) Ber. **12**, 1104 (1879); Ann. Chem. **199**, 348 (1879); Monatsh. **10**, 39, 41 (1889).

[2]) Monatsh. **14**, 598, 600 (1893).

wicht 5,2 g. Der Schmelzpunkt liegt — unter Braunfärbung der Probe — bei 206°.

0,2017 g Subst.: 12,6 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{10}H_{21}O_3N_2Cl$ Ber. N 7,77 Gef. N 6,92

Die Verbindung ist fast unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Petroläther.

Kurzes Erhitzen des in Frage stehenden Produktes mit absolutem Methylalkohol oder absolutem Äthylalkohol liefert die nachfolgend beschriebenen Ester. Die Einwirkung anderer Alkohole auf das Chitenin-chlorid und die Kondensation desselben mit in der Hauptsache stickstoffhaltigen Verbindungen ist in Arbeit.

Chitenin-methylester

2 g Chitenin, 20 ccm absoluter Methylalkohol und 3 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann werden 10 ccm Alkohol abdestilliert, die im Kolben vorhandene braune Lösung in 50 ccm Eiswasser gegossen und unter starker Kühlung mit n/1-Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der weiße, krystallinische Niederschlag sulfatfrei und neutral gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt 1,9 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°. Umkrystallisation aus 10 ccm absolutem Methylalkohol liefert weiße, prismatische Nadeln, die bei 217° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 10 ccm Äthylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2421 g Subst.: 16,6 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{20}H_{24}O_4N_2$ Ber. N 7,87 Gef. N 7,65

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol und Äther, sehr schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Petroläther.

Chitenin-äthylester

10 g Chitenin werden in 16 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst, dieser Lösung unter starker Kühlung 100 ccm absoluter Alkohol zugefügt und die braungefärbte Flüssig-

keit unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Hälfte des Alkohols abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 300 ccm Eiswasser gegossen und in einer Kältemischung mit n/10-Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank wird der weiße Niederschlag sulfatfrei und neutral gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Gewicht 9,5 g. Schmp. 192°. Umkrystallisation aus einem Gemisch von 200 ccm Äther und 10 ccm Alkohol liefert vollkommen weiße, nadelförmige Krystalle, die bei 198° schmelzen. Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit nach R. Buchner[1]) gewonnenem Chitenin-äthylester zeigt keine Depression.

0,2113 g Subst.: 14,1 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{21}H_{26}O_4N_2$ Ber. N 7,57 Gef. N 7,44

Die betreffs der Löslichkeit dieser Verbindung bisher gemachten Angaben[2]) seien durch Nachfolgendes ergänzt:

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol, Xylol, fast nicht in Petroläther.

Chitenin-hydrazid

6 g Chitenin-äthylester (Schmp. 198°), 2 g 100 prozent. Hydrazin-Hydrat und 10 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit werden noch 1 g 100 prozent. Hydrazinhydrat hinzugegeben, weitere 5 Stunden erhitzt, dann 12 Stunden im Kühlschrank stehengelassen, die ausgeschiedenen weißen Krystalle auf einer Nutsche gesammelt und scharf abgesaugt. Dieses bei 230° schmelzende Produkt — einer Menge von 5,3 g — wird fein gepulvert, mit Äther so lange ausgekocht, bis das Filtrat farblos ist und erst im Vakuum über Schwefelsäure, hierauf bei 100° getrocknet. Gewicht 5 g. Schmp. 233°. Umkrystallisation aus 20 ccm absolutem Alkohol erhöht denselben auf 236°. Nachfolgende Umkrystallisation aus Methylalkohol läßt keine Änderung des Schmelzpunktes beobachten.

---

[1]) Monatsh. **14**, 598 (1893).

[2]) R. Buchner, a. a. O.

0,1227 g Subst.: 17,8 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{19}H_{24}O_3N_4$ Ber. N 15,7 Gef. N 15,98

Das Hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur in n-Propyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, in der Hitze in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat erzeugen in der salzsauren Lösung dieser Base selbst nach längerem Stehen in der Kälte keine Fällungen, Kaliumferrocyanid lange, farblose, schwer lösliche Prismen, Platinchlorid kleine, schöne Prismen, die meist zu Drusen vereinigt sind. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieser Substanz Abscheidung eines dunkelgefärbten, amorphen Niederschlages. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Benzyliden-chitenin-hydrazid

0,5 g Chitenin-hydrazid (Schmp. 236°), 0,3 g Benzaldehyd und 5 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird der Inhalt des Kolbens zur Trockne gebracht, der bei 173° schmelzende graue, krystallinische Rückstand mit Äther gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Gewicht 0,7 g. Umkrystallisation aus 10 ccm 70 prozent. Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle liefert weiße Nadeln, die nach Waschen mit Äther und Trocknen bei 179° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 15 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2311 g Subst.: 26,9 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{26}H_{28}O_3N_4$ Ber. N 12,62 Gef. N 12,91

Die Substanz löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol, Xylol, fast nicht in Petroläther.

Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Methyl-benzyliden-chitenin-hydrazid

0,5 g Chitenin-hydrazid (Schmp. 236°), 0,4 g Acetophenon und 5 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird

die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert, nach dem Erkalten 30 ccm Äther zugefügt, die ausfallende weiße, krystallinische Substanz auf einem Filter gesammelt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge beträgt 0,7 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 220°. Umkrystallisation aus 25 ccm 70 prozent. Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle erhöht den Schmelzpunkt auf 223°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 10 ccm n-Propylalkohol liefert völlig weiße, prismatische Krystalle, die gleichfalls bei 223° schmelzen. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit Chitenin-hydrazid ergibt 210°.

0,1977 g Subst.: 22 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{27}H_{30}O_3N_4$ Ber. N 12,23 Gef. N 12,42

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, in der Hitze in n-Propylalkohol, sehr schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Petroläther.

Das Pikrat ist in Alkohol schon bei Zimmertemperatur sehr leicht löslich.

In gleicher Weise läßt sich das Chitenin-hydrazid mit Acetessigester und ähnlichen Verbindungen kondensieren. Über die hierbei erhaltenen Verbindungen wird später berichtet werden.

N,N'-Bis-(chitenyl)-harnstoff

3 g Chitenin-hydrazid (Schmp. 236°) werden in 30 ccm n/10-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat auf −17° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren 30 ccm n/10 eiskalter Natriumnitritlösung innerhalb 20 Minuten zutropfen gelassen, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur −15° nicht übersteigt. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der bei −10° unter Grünfärbung der bisher farblos erscheinenden Flüssigkeit in Lösung geht. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird auf dem Drahtnetz aufgekocht und die nun gelbe Lösung auf die Hälfte eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich 0,5 g Kochsalz aus. Das neutral reagierende Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt. Nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank erstarrt der Inhalt der Schale zu einer grauen, krystallinischen Masse, die mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure ge-

trocknet wird. Die bei 120° schmelzende Substanz wiegt 2,4 g. Diese werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert, der größte Teil des Alkohols entfernt und der schwach graugefärbte Krystallbrei auf einem Filter gesammelt. Schmelzpunkt 154° unter Zersetzung. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Alkohol liefert fast weiße, undeutlich ausgebildete Krystalle, die ebenfalls bei 154° schmelzen.

0,2103 g Subst.: 21,3 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{37}H_{44}O_5N_6$ Ber. N 12,90 Gef. N 11,0

Zwecks Reinigung wird 1 g dieses Produktes in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und dieser Lösung eine kaltgesättigte, alkoholische Pikrinsäurelösung so lange zugesetzt, bis sich der dadurch ausfallende gelbe, krystallinische Niederschlag nicht mehr vermehrt. Dann wird von dem gleichzeitig ausgeschiedenen, niedrigschmelzenden, harzigen Produkt abgegossen und nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank die kleinen, undeutlich ausgebildeten Krystalle abgesaugt. Gewicht 1,1 g. Schmp. 165° unter Zersetzung. Umkrystallisation aus 20 ccm Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 185°. Nochmalige Umkrystallisation läßt keine Änderung beobachten. Diese Substanz wird zweimal mit je 30 ccm konz. Ammoniak verrieben, mit kaltem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge beträgt 0,7 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 154°. Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit oben erwähnter Verbindung ergibt keine Depression.

0,1103 g Subst.: 12,5 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{37}H_{44}O_5N_6$ Ber. N 12,90 Gef. N 12,50

Der Harnstoff löst sich in Wasser bei Zimmertemperatur zu 0,1%, leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, sehr schwer in Chloroform, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

In verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ist die Verbindung sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base feine, kurze, nadelförmige, in der Hitze leicht lösliche Krystalle, Kaliumchromat und Ferrocyankalium undeutlich ausgebildete, leicht lösliche Niederschläge. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung eines hellbraunen Öles, das nach langem Stehen krystallinisch erstarrt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Zur Kenntnis „überzähliger" Isomerer

IV. Mitteilung[1])

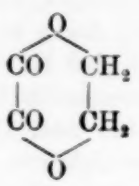
Über die angeblichen Isomerien bei cyclischen Oxalsäureestern

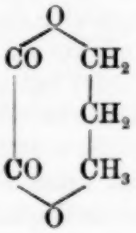
Von **Ernst Bergmann** und **Hans Anton Wolff**

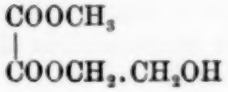
(Eingegangen am 16. September 1930)

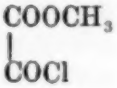
Vor einiger Zeit hat Tschitschibabin in dieser Zeitschrift[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß nach den Angaben der Literatur je zwei isomere Oxalsäure-äthylenester (I) und Oxalsäure-trimethylenester (II) existieren, und hat deren Existenz im Sinne seiner persönlichen Anschauungen[3]) über das Wesen der „Doppelbindung" zu deuten versucht.

Bischoff und Walden[4]) erhielten bei der Umsetzung von saurem Oxalsäureäthylester mit Äthylenglykol ein Produkt vom Schmp. 143°, dem Formel I zugeschrieben wurde. Tilitschijew[5]), der dieselbe Umsetzung mit Oxalsäuredimethylester ausführte, stellte hingegen fest, daß primär ein Produkt vom Schmp. 162° entsteht, das erst bei der Vakuumdestillation in ein solches vom Schmp. 142° übergeht, was nach Ansicht des genannten Autors als Umwandlung eines labileren in ein stabiles Isomeres aufzufassen ist. Ebenso soll[6]) der aus Oxalester und Trimethylenglykol primär entstehende Oxalsäuretrimethylenester (II) vom Schmp. 82—84° bei der Vakuumdestillation in ein Isomeres vom Schmelzpunkt 186—187° übergehen.

I 

II 

III 

IV 

[1]) I., II., III. Mitt.: Ber. **63**, 1173, 1176, im Druck (1930).
[2]) Dies. Journ. [2] **120**, 214 (1929).
[3]) Dies. Journ. [2] **86**, 381 (1912).
[4]) Ber. **27**, 2939 (1894).
[5]) Ber. **56**, 2218 (1923).
[6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **58**, 447 (1926).

Die Existenz zweier Isomerer der Verbindung I schien uns deswegen von Interesse, weil hier ein Fall hätte vorliegen können, in dem auch ein einfacher gesättigter Sechsring im Sinne der Sachse-Mohrschen Theorie sowohl in der „Sessel"- als auch in der „Wiegenform" stabilisiert war, was bekanntlich bei einfachen Sechsringen bisher niemals[1]), wohl aber beim Dekalin nach den Arbeiten von Hückel[2]) beobachtet worden war. Wir haben daher die einschlägigen Versuche wieder aufgenommen, haben aber leider die Isomeriefälle nicht bestätigen können.

Mißt man bei der in der Hitze erfolgenden Umsetzung von Oxalsäuredimethylester mit Äthylenglykol den abgespaltenen Methylalkohol und läßt die Komponenten reagieren, bis genau 2 Mol. Methylalkohol abdestilliert sind, so erhält man stets ein Produkt vom Schmp. 143°, das durch gravimetrische Bestimmung der Oxalsäure nach erfolgter Verseifung als Oxalsäure-äthylenester (I) identifiziert wurde. Wir konnten eine Verbindung vom Schmp. 162° unter den angegebenen Bedingungen niemals isolieren, auch nicht, als wir zur Vermeidung etwaiger sekundärer thermischer Umlagerungen die

---

[1]) Vgl. Werner u. Conrad, Ber. **32**, 3046 (1899); Wightman, Soc. **1926**, 2541, und dazu Mohr, dies. Journ. [2] **98**, 315 (1918) und **103**, 316 (1922). Weißberger u. Sängewald, Phys. Ztschr. **30**, 268 (1929), haben vergeblich versucht, Dioxan durch fraktionierte Destillation in die „Sesselform" und die „Wiegenform" zu zerlegen. Vgl. Hassel u. Naeshagen, Tidsskrift for Kjemi og Bergvesen **10**, 81 (1930). Wir möchten die Gelegenheit benutzen, um zu betonen, daß bisher nicht der geringste Beweis dafür erbracht worden ist, daß Cyclohexan ein „multiplanares" System darstellt. Im Gegenteil: die röntgenographische Untersuchung der Hexahalogenadditionsprodukte an Benzol durch Hendricks u. Bilicke, Am. Soc. **48**, 3007 (1926) hat gezeigt, daß sie eben gebaut sind, und zu demselben Resultat haben die interessanten Versuche von Keshariah Aswath Narain Rao (Soc. **1929**, 1954; Soc. **1930**, 1162) geführt, aus denen hervorgeht, daß zwar Dekalin sich wie das spannungsfreie Cyclopentan verhält, also multiplanar sein muß, daß aber Cyclohexan ein ganz anderes stereochemisches Verhalten aufweist, Spannung besitzt, also sehr wohl „uniplanar", eben sein kann. Vgl. noch Haworth, Ann. Reports **24**, 98 (1927).

[2]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1923**, 43; Ann. Chem. **441**, 1 (1925); Ber. **58**, 1449 (1925); Ann. Chem. **451**, 109, 132 (1926); **453**, 163 (1927); **455**, 123 (1927); **474**, 121 (1928).

Darstellung des Oxalsäure-äthylenesters in der Kälte vornahmen, indem wir Oxalylchlorid und Äthylenglykol miteinander reagieren ließen. Auch hier entstand das erwähnte Produkt vom Schmp. 143°.

In dem von Tilitschijew beschriebenen „Isomeren" vom Schmp. 162° vermuten wir nach unseren Versuchen das Produkt nur halbseitiger Umsetzung zwischen Oxalsäuredimethylester und Äthylenglykol, nämlich Oxalsäure-methyl-(β-oxäthyl)-ester (III).[1]) Wir stellten diese Verbindung auf eindeutigem Wege her, nämlich durch Umsetzung von Oxalsäure-methylesterchlorid (IV) mit Äthylenglykol und konstatierten, daß diese Verbindung einerseits in reinem Zustand bei 166° schmilzt und andererseits bei der Vakuumdestillation — unter neuerlicher Abspaltung von Methylalkohol — in den Oxalsäure-äthylenester (I) vom Schmp. 143° übergeht.

Beschreibung der Versuche

Oxalsäure-äthylenester (I)

1. 28 g Oxalsäuredimethylester[2]) erwärmt man mit 14 g Äthylenglykol auf 200° (Graphitbad) am Rückflußkühler, der von 80° heißem Wasser durchströmt wird. (Nach dem Verlassen des Kühlers passiert das Wasser ein U-Rohr, in dessen einen Schenkel ein Thermometer eingeführt ist, das die Kühlertemperatur kontrolliert.) Der abziehende Methylalkohol wird in einem langen Glasrohr abgekühlt und in einem Meßgefäß aufgefangen. Wenn 16 ccm abdestilliert sind, läßt man erkalten und reibt mit etwas Oxalsäurediäthylester an. Schmp. 142°.

2. In analoger Weise werden 146 g Oxalsäurediäthylester und 92 g Glykol bei 200° miteinander reagieren gelassen, bis 52 ccm Alkohol abdestilliert sind. Dann wird der Rückstand

---

[1]) Wir setzen bei dieser Vermutung voraus, daß Tilitschijew überhaupt ein krystallisiertes Produkt in Händen gehabt hat und nicht etwa eine der polymeren Modifikationen des Oxalsäure-äthylenesters, über die Carothers, Arvin und Dorough kürzlich (Am. Soc. 52, 3292 [1930]) berichtet haben. Wir möchten übrigens bemerken, daß wir niemals als Primärprodukt der Synthese ein solches Polymeres, sondern stets das Monomere direkt erhalten haben.

[2]) Darstellung nach Rising u. Stieglitz, Am. Soc. 40, 726 (1918),

mit Aceton zur Krystallisation gebracht und zweimal aus absolut trockenem Pyridin umkrystallisiert. Ausbeute gut. Schmp. 143°.

3. 25 g Oxalylchlorid werden in 100 ccm Äther gelöst und 14 g Glykol allmählich zugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen wird mit etwa 30 ccm Aceton verdünnt und abgesaugt. Ausbeute 13 g. Aus Oxalsäurediäthylester (10 g Rohprodukt geben aus 100 g Lösungsmittel 7 g reine Substanz) oder wasserfreiem Pyridin erhält man farblose, kleine Prismen, die nach dem Absaugen mit Alkohol oder Äther nachgewaschen werden und bei 143° schmelzen. Vakuumdestillation ist von teilweiser Zersetzung begleitet, liefert aber als krystallisiertes Produkt nur Ausgangsmaterial zurück.

0,1747 g Substanz lieferten nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, Fällen als Calciumoxalat und Behandlung des isolierten Niederschlages mit Schwefelsäure 0,2027 g $CaSO_4$, während sich für C_4H_4O 0,2048 g $CaSO_4$ berechnen.

Oxalsäure-methyl-(β-oxäthyl)-ester (III)

12,5 g Oxalsäure-methylester-chlorid[1]) werden in 50 ccm Benzol mit 6,2 g Glykol bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung gekocht, was etwa 3 Stunden dauert. Dann wird das Benzol im Vakuum bei Zimmertemperatur entfernt und der schmierige Rückstand mit einem Gemisch von Äther und Aceton zur Krystallisation gebracht. Man erhält in guter Ausbeute kleine Krystalle, die bei 166° unter Zersetzung (Methylalkohol-Abspaltung) schmelzen und zur Analyse aus Methyläthylketon umkrystallisiert werden. Destillation einer Probe im Vakuum führt unter lebhafter Abgabe von Gasen (CH_3OH-Dampf) zum Oxalsäure-äthylenester vom Schmp. 143°, der durch Mischprobe identifiziert wurde.

0,1041 g Subst.: 0,1540 g CO_2, 0,0474 g H_2O.

$C_5H_8O_5$	Ber. C 40,5	H 5,4
	Gef. „ 40,3	„ 5,1

[1]) Anschütz, Ann. Chem. **254**, 26 (1889); vgl. Scholl u. Egerer, Ann. Chem. **397**, 326 (1913).